

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年8月23日 (23.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/60811 A1

(51) 国際特許分類:
C07D 311/94,
405/10, 409/04, 451/02, 453/02, 491/20, 491/107, 495/10,
C09K 9/02, G03C 1/73, G02B 1/04, 5/23

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/09419

(22) 国際出願日: 2000年12月28日 (28.12.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2000-42682 2000年2月21日 (21.02.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 和泉 忍 (IZUMI, Shinobu) [JP/JP]; 〒745-
0053 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ
内 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川端雄一郎
(KAWABATA, Yuichiro) [JP/JP]. 武田靖子 (TAKEDA,
Yasuko) [JP/JP]. 百田潤二 (MOMODA, Junji) [JP/JP].
名郷洋信 (NAGOH, Hironobu) [JP/JP]; 〒745-0053 山
口県徳山市御影町1番1号 株式会社 トクヤマ内 Yam-
aguchi (JP).

(74) 代理人: 鈴木郁男 (SUZUKI, Ikuo); 〒105-0002 東京都
港区愛宕1丁目6番7号 愛宕山弁護士ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AU, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CHROMENE COMPOUND

(54) 発明の名称: クロメン化合物

(57) Abstract: A novel chromene compound having various substituents which, even when dispersed in a polymer matrix, is highly sensitive in color development to attain a high color density and has a high fading rate, and which colors little upon deterioration and has excellent photochromic durability; a photochromic material containing the chromene compound; and other applications of the chromene compound.

(57) 要約:

高分子マトリックス中に分散した場合においても高い
発色感度および発色濃度を示し、退色速度が速く、劣化
時の着色が少なく、しかもフォトクロミック性の耐久性
が優れた各種の置換基を有する新規なクロメン化合物お
よび該クロメン化合物を含有してなるフォトクロミック
材その他の用途に関する。

WO 01/60811 A1

明 細 書

クロメン化合物

背景技術

本発明は、新規なクロメン化合物、および該クロメン化合物の用途に関する。

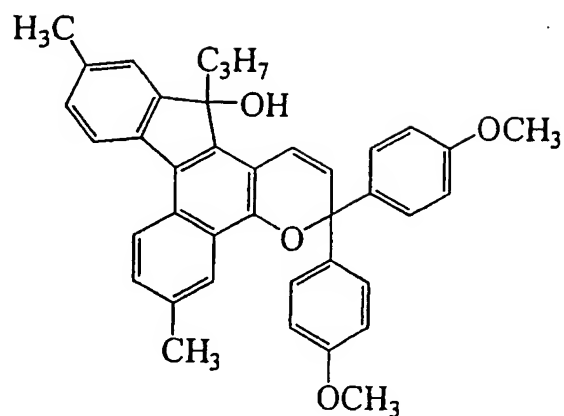
フォトクロミズムとは、ある化合物に紫外線を含む光を照射すると速やかに色が変わり、光の照射をやめて暗所におくと元の色に戻る可逆作用のことである。このような性質を有する化合物はフォトクロミック化合物と呼ばれ、これまでに色々な化合物が合成されている。これらフォトクロミック化合物の中でもクロメン化合物は耐久性が良く、黄色～水色と幅広い色調に発色する様々な化合物が知られているため、近年特に活発に研究されている。そして、このような研究により開発されたクロメン化合物の幾つかは、有機フォトクロミックレンズ用のフォトクロミック材として既に実用化されている。

有機フォトクロミックレンズとは屋外等の紫外線が照射されるような環境下では発色してサングラスとして使用でき、室内など紫外線の弱い環境下では退色して無色又は色調の薄い状態に戻るレンズのことであるが、該有機フォトクロミックレンズにおいては紫外線照射により

素早く濃く発色すると共に紫外線の遮断により素早く退色すること、退色時に着色していないこと、更に耐久性が優れること等が求められている。

これまで見出されているクロメン化合物においては、その物自体のフォトクロミック特性は優れており、例えば溶液中では速い発・退色速度および高い発色濃度を示すものも知られているが、各種プラスチック材料のような高分子マトリックス分散させた場合には、化合物が本来有する優れたフォトクロミック特性を十分に発揮することができず、発色濃度や退色速度が低下したり耐久性が低下したりすると言う問題がある。このような問題は、硬い高分子マトリックス中に分散させたときに顕著であり、特に退色速度が著しく低下する。このような問題を解決する有効な方法は一般に知られておらず、強度や硬度が要求されるプラスチックレンズに分散させてフォトクロミックミックス性を付与する目的で使用するクロメン化合物において、十分に満足の行くフォトクロミック特性を発揮するものは知られていないのが現状である。

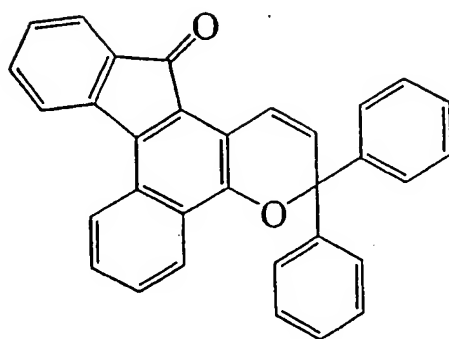
例えば、PCT特許出願公開明細書WO 96 / 1 4 5 9 6号明細書には、下記式(A)



(A)

で示されるクロメン化合物が開示されているが、該クロメン化合物は、高分子マトリクス中に分散させたときの発色感度が低く、退色速度が遅く、さらに例えばフォトクロミック材として長期間使用すると光未照射の状態での着色（劣化時の着色ともいう。）が大きくなったり、光照射時の発色濃度が低下するという問題がある。

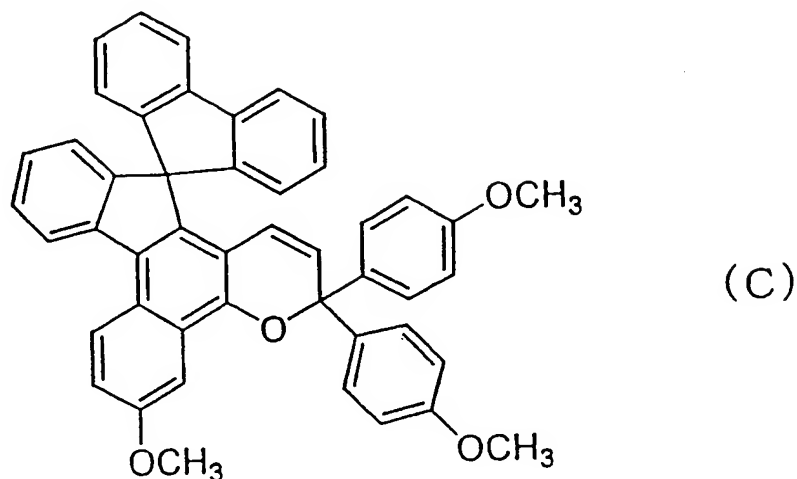
また、PCT特許出願公開明細書WO 97 / 4 8 7 6
2号明細書には、下記式（B）



(B)

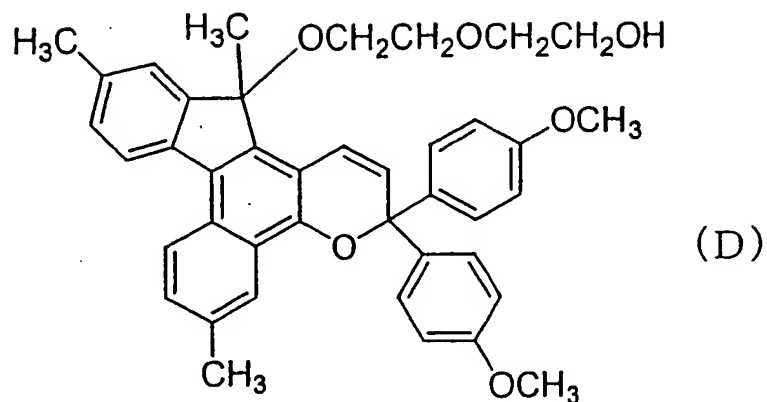
で示されるクロメン化合物が開示されているが、該クロメン化合物においても高分子マトリクス中に分散させたときの退色速度が遅いという問題がある。

また、ドイツ国出願公開 D E 1 9 9 0 2 7 7 1 A 1 には、下記式 (C)



で示されるクロメン化合物が開示されているが、該クロメン化合物は高分子マトリクス中に分散させたときの退色速度が満足の行くレベルではないという問題がある。

更に、米国特許第 6 1 1 3 8 1 4 号明細書には、高分子マトリックスとなるモノマーと共重合性を有するように、一方の末端に重合性基が結合したポリアルキレンオキシ基を導入したクロメン化合物として下記式 (D)



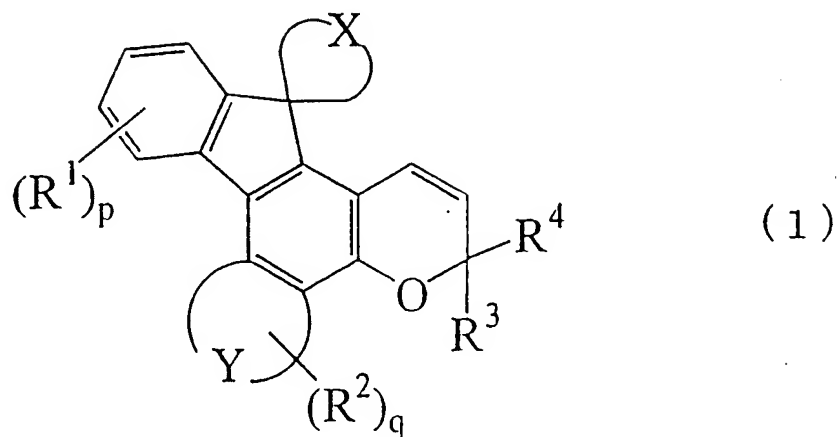
で示されるクロメン化合物が開示されているが、該化合物は高い硬度を与えるモノマーと共重合させたり高硬度の高分子マトリックス中に分散させた場合には退色速度が遅いという問題がある。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、上記した化合物に比べ高分子マトリックスに分散させたときのフォトクロミック特性をさらに向上させ、発色感度が高く、退色速度が速く、且つ劣化時の着色が少なく、上記の発色濃度の低下に代表されるようなフォトクロミック性の低下が起こりにくい、即ちフォトクロミック性の耐久性に優れたクロメン化合物を提供することにある。

本発明者等は、高分子マトリックス中で優れたフォトクロミック特性を示すクロメン化合物を開発すべく鋭意検討を行なった。その結果、高分子マトリックス中に分散した場合においても高い発色感度および発色濃度を示し、退色速度が速く、劣化時の着色が少なく、しかもフォトクロミック性の耐久性が優れた新規なクロメン化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記一般式（１）



{ 式中、下記式（２）



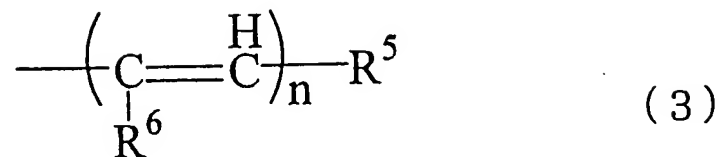
で示される基は、芳香族炭化水素基、または不飽和複素環基であり、

R^1 は、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり； p は 0 ～ 3 の整数であり；

R^2 は、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式

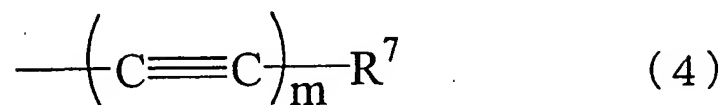
(2) で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり； q は 0 ～ 3 の整数であり；

R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、下記式 (3)



(式中、 R^5 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^6 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 n は 1 ～ 3 の整数である。)

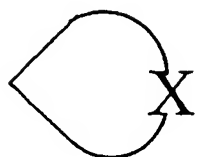
で示される基、下記式 (4)



(式中、 R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 m は 1 ～ 3 の整数である。)

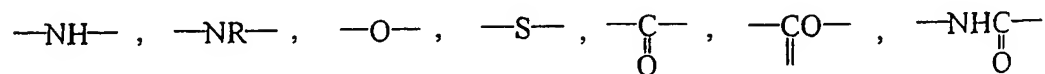
で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は R^3 と R^4 とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していてもよく

下記式 (5)



(5)

で示されるインデン環の 1 位とスピロ結合する環基は、環中の炭素原子数が 7 ～ 20 の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する環中の炭素原子数が 4 ～ 20 の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していてもよい橋かけ環式或いはスピロ環式の脂肪族炭化水素環基、又は置換もしくは非置換の環中の原子数が 4 ～ 20 の環基であって、該環基内には下記



(式中、R はアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基である。) に示されるいずれかの基が 1 或いは 2 以上含まれている (但し、オキシ基が 2 つ含まれることはない。) 環基である。 }
で示されるクロメン化合物である。

本発明のクロメン化合物は、分子内に、一方の末端に重合性基が結合したポリアルキレンオキシ基を有していないので、例えばモノマーと混合してから重合させることによって高硬度の高分子マトリックス中に分散させた場合にも、分子運動が抑制され難く異性化がスムーズに起こるため、退色速度が大きく低下することがない。

上記本発明のクロメン化合物の中でも、前記一般式 (1) において、該式中の前記式 (5) で示されるインデン環の 1 位とスピロ結合する環基が、①環中の炭素原子数が 7 ~ 15 の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、②アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する環中の炭素原子数が 4 ~ 15 の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、特にスピロ炭素の β 位に置換基を有するもの、及び③アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換の

アリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有していてもよい環中の炭素原子数が4～15のビシクロ環基若しくはトリシクロ環基であるもの、又は④置換若しくは非置換の環中の原子数が4～15の環基であって、該環基内に-NH-基、-NR-基（但し、Rはアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基である。）、-S-基、-O-、-C(=O)-基、-C(=O)O-基、及び-NHC(=O)-基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1又は2有する（但し、オキシ基が2つ含まれることはない。）環基であるクロメン化合物は、退色速度が速いという特徴を有する。

また、他の本発明は、上記本発明のクロメン化合物を含有してなるフォトクロミック材である。該フォトクロミック材の中でも紫外線安定剤を含むものは耐久性が特に高いという特徴を有する。

前記本発明のクロメン化合物或いは上記本発明のフォトクロミック材は高分子マトリックス、特に高硬度の高分子マトリックス中に分散させても優れたフォトクロミック特性を示すため、フォトクロミック光学材料として好適に使用できる。このため、高分子マトリックス中に本発明のクロメン化合物を含有してなる本発明のフォトクロミック光学材料、特に高分子マトリックスのロック

ウェル硬度が 80 ～ 120 であるものは、プラスチック製フォトクロミックメガネレンズなど機械的強度が要求される光学材料として有用である。

このような光学材料は、例えば重合性単量体、及び本発明のフォトクロミック材を含有してなる本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合硬化させることにより得ることができる。

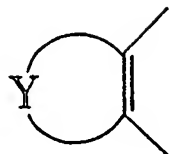
また、本発明のフォトクロミック材は、発色濃度及び耐久性が高いのでフィルムのようにその厚さが薄い高分子マトリックス中に分散させて使用しても優れたフォトクロミック特性を示す。例えば、レンズの少なくとも一方の面に本発明のフォトクロミック材を含有する層を積層することによって優れたフォトクロミックレンズを得ることができる。

図面の簡単な説明

図面は、実施例 1 の化合物のプロトン核磁気共鳴スペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

前記一般式 (1) において、下記式 (2)



(2)

で示される基は、芳香族炭化水素基または不飽和複素環基である。

上記の芳香族炭化水素基としては、特に制限されないが、炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基が好ましい。好適な芳香族炭化水素基を例示すると、フェニレン基、ナフチレン基、フェナンスリレン基、トリレン基、キシリレン基等のベンゼン環 1 個、またはそれら 2 ～ 4 個の縮環よりなる芳香族炭化水素基等が挙げられる。

また、前記の不飽和複素環基としては、特に制限されないが、酸素、硫黄、又は窒素原子を含む 5 員環、6 員環またはこれらにベンゼン環が縮環した複素環基が好ましい。好適な不飽和複素環基を例示すると、ピリジレン基、キノリレン基、ピロリレン基、インドリレン基等の含窒素複素環基、フリレン基、ベンゾフリレン基等の含酸素複素環基、チエニレン基、ベンゾチエニレン基等の含硫黄複素環基などを挙げる事ができる。

また、前記芳香族炭化水素基および不飽和複素環基は、その 1 乃至 3 の水素原子が、 R^2 で置換されていてもよい。ここで、 R^2 は、水酸基、アルキル基、トリフルオ

ロメチル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式(2)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基である。

以下に、その構造が一義的に明らかな水酸基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、アミノ基、シアノ基、及びニトロ基以外の各基について説明する。

上記 R² としてのアルキル基は、特に制限はされないが、一般的には炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましい。好適なアルキル基を例示すると、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

アルコキシ基は特に制限されないが、一般的には炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基が好ましい。好適なアルコキシ基を具体的に例示すると、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等を挙げることができる。

アルコキシカルボニル基は特に制限されないが、一般的には炭素数 2 ～ 6 のアルコキシカルボニル基が好ましい。好適なアルコキシカルボニル基を具体的に例示すると、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

アルコキシメチル基は特に制限されないが、一般的には炭素数 2 ～ 6 のアルコキシメチル基が好ましい。好適なアルコキシメチル基を具体的に例示すると、メトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基等を挙げることができる。

アラルコキシ基としては、特に限定されないが、炭素数 6 ～ 10 のアラルコキシ基が好ましい。好適なアラルコキシ基を具体的に例示すると、フェノキシ基、ナフトキシ基等を挙げることができる。

置換アミノ基としては、特に限定されないが、アルキル基またはアリアル基が置換したアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリアルアミノ基、またはジアリアルアミノ基が好ましい。好適な置換アミノ基を具体的に例示すると、メチルアミノ基、エチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ

フェニルアミノ基、等を挙げることができる。

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子を挙げることができる。

アラルキル基は特に制限されないが、炭素数 7 ～ 11 のアラルキル基が好ましい。好適なアラルキル基を例示すると、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基等を挙げることができる。

非置換のアリール基は、特に制限されないが、炭素数 6 ～ 10 の非置換のアリール基が好ましい。好適な非置換のアリール基を例示すると、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

置換アリール基としては、上記非置換アリール基の水素原子の少なくとも一つが置換基で置換したものが挙げられ、この時の置換基としては、前記と同様の水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アリール基、又はアラルキル基の他、後述するヘテロアリール基、及び窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子がアリール基とが結合する置換もしくは非置換の複素環基又、は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基（結合する環がアリール基の環である他は、後述する窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式（2）で示される基の環

とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基と同じである。この点は以下の説明において結合する環や基が変わっても同様である。}等を挙げることができる。

非置換のヘテロアリール基としては、特に限定されないが、炭素数4～12のヘテロアリール基が好ましい。具体的に例示すると、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げることができる。

前記置換ヘテロアリール基としては上記非置換ヘテロアリール基の水素原子の少なくとも一つが置換基で置換されたものが挙げられ、このときの置換基としては、前記置換アリール基における置換基と同じものを挙げることができる。

窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式(2)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基としては、特に制限されないが、該複素環基を構成する炭素原子の数が2～10、特に2～6であるものが好しい。該複素環内には前記式(2)で示される基の環に結合する窒素原子の他に更にヘテロ原子が存在していてもよい。該ヘテロ原子は特に限定されないが、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等が好適である。また、該基の置換基としては、

前記置換アリール基における置換基と同様なものが挙げられる。

窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式(2)で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基として好適なものを具体的に例示すると、モルホリノ基、ピペリジノ基、ヘキサメチレンイミノ基、チオモルホリノ基、ピローリル基、テトラヒドロキノリル基、カルバゾール基、インドール基、ピロリジニル基、ピペラジノ基、N-メチルピペラジノ基、インドリニル基等を挙げることができる。

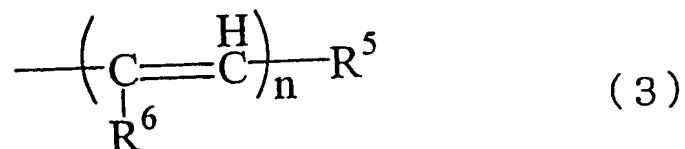
これら置換基である R^2 の置換数を示す q は0～3の整数である。 R^2 が結合する位置は特に制限されず、その総数も特に限定されないが、2以下であるのが好適である。なお、 q が2又は3であるとき、各 R^2 は互いに異なっているもよい。

前記一般式(1)において、 R^1 は、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アラルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化

水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基である。これら基としては、 R^2 の説明として前記したものと同一ものが挙げられる。

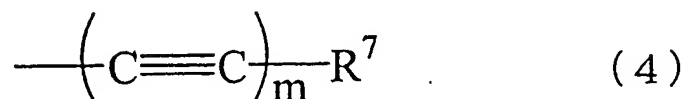
R^1 の置換数を示す p は 0 ～ 3 の整数である。 R^1 が結合する位置は特に制限されず、その総数も特に限定されないが、2以下であるのが好適である。なお、 p が2又は3であるとき、各 R^1 は互いに異なってもよい。

前記一般式(1)中の R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、下記式(3)



(式中、 R^5 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^6 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 n は1～3の整数である。)

で示される基、下記式(4)



(式中、 R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 m は 1 ～ 3 の整数である。)

で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基である。

また、 R^3 及び R^4 は、これら基に限らず、 R^3 と R^4 が一緒になって、脂肪族炭化水素環または芳香族炭化水素環を構成していてもよい。

上記式 (3) 中の R^5 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。置換もしくは非置換のアリール基としては、前記した R^1 、 R^2 における置換もしくは非置換のアリール基と同じ基が適用される。

なお、置換アリール基に於いて、置換基が結合する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、アリール基がフェニル基である場合は 3 位または 4 位、ナフチル基であれば、4 位または 6 位が好ましい。

上述の非置換のヘテロアリール基としては特に限定されないが、炭素数 4 ～ 12 のヘテロアリール基が好ましい。具体的に例示すると、チエニル基、フリル基、ピロリニル基、ピリジル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾピロリニル基等を挙げることができる。また、置換ヘテロアリール基としては、上記非置換のヘテロアリール基の 1 又は 2 以上の水素原子が、前記した

R^1 、 R^2 の置換アリール基における置換基と同じ基が置換したものが挙げられる。これら置換基が結合する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されない。

上記式 (3) 中の R^6 は水素原子、アルキル基またはハロゲン原子である。好適なアルキル基を具体的に例示すると、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。また上記のハロゲン原子を具体的に例示すると、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を挙げることができる。

上記式 (3) 中の n は 1 ~ 3 の整数である。原料入手の観点から、 n が 1 であることが好ましい。

上記式 (3) で示される基の中で好適な基を具体的に例示すると、フェニル-エチレニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-モルホリノフェニル)-エテニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エテニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エテニル基、(4-メトキシフェニル)-エテニル基、(4-メチルフェニル)-エテニル基、(2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(2-メトキシフェニル)-エテニル基、フェニル-1-メチルエテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエテニル基、(4-メトキシフェニル)-1-メチルエテニル基、フェニル-1-フルオロエテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミ

ノ) フェニル) - 1 - フルオロエテニル基、2 - チエニル - エテニル基、2 - フリル - エテニル基、2 - (N - メチル) ピロリニル - エテニル基、2 - ベンゾチエニル - エテニル基、2 - ベンゾフラニル - エテニル基、2 - (N - メチル) インドリル - エテニル基等を挙げることができる。

また、前記式(4)中の R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基である。これら基は、前述の R^5 として説明した基と同義である。

上記式(4)中の m は1～3の整数であれば特に限定されないが、原料入手の容易さの観点から m は1であるのが好適である。

上記式(4)で示される基の中で好適な基を具体的に例示すると、フェニル - エチリニル基、(4 - (N, N - ジメチルアミノ) フェニル) - エチニル基、(4 - (N, N - ジエチルアミノ) フェニル) - エチニル基、(4 - モルホリノフェニル) - エチニル基、(4 - ピペリジノフェニル) - エチニル基、(4 - ユーロリジノフェニル) - エチニル基、(4 - メトキシフェニル) - エチニル基、(4 - メチルフェニル) - エチニル基、(2 - (N, N - ジメチルアミノ) フェニル) - エチニル基、(2 - メトキシフェニル) - エチニル基、2 - チエニル - エチニル基、2 - フリル - エチニル基、2 - (N - メチル) ピロリニル - エチニル基、2 - ベンゾチエニル -

エチル基、2-ベンゾフラニル-エチニル基、2-(N-メチル)インドリル-エチニル基等を挙げることができる。

また、 R^3 、 R^4 としての、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のヘテロアリール基は、前述の R^6 として説明した基と同義である。

また、 R^3 、 R^4 としての、アルキル基は、前述の R^1 として説明した基と同義である。

また、 R^3 と R^4 とが一緒になって脂肪族炭化水素環を形成する場合に於ける、脂肪族炭化水素環としては、特に制限はされないが、好適な環を具体的に例示すると、アダマンチリデン環、ビシクロノニリデン環、ノルボルニリデン環等を挙げることができる。

また、 R^3 と R^4 とが一緒になって芳香族炭化水素環を形成する場合に於ける、芳香族炭化水素環としては、特に制限はされないが、好適な環としては、フルオレン環等を挙げることができる。

なお、 R^3 、 R^4 の少なくとも1つは、置換もしくは非置換のアリール基又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基、またはこれら基を有する基であることが好ましい。

さらに、 R^3 および R^4 の少なくとも1つは、下記(i)～(ix)に示される何れかの基であることが特に好ましい。

(i) 置換アミノ基を置換基として有する置換アリール

基又は置換ヘテロアリール基；

(ii) 窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合する置換もしくは非置換の複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基；

(iii) 前記(ii)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基；

(iv) R^5 が置換アミノ基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式(3)で示される基；

(v) R^5 が窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合する置換もしくは非置換の複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式(3)で示される基；

(vi) R^5 が前記(v)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式(3)で示される基；

(vii) R^7 が置換アミノ基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式(4)で示される基；

(viii) R' が窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合する置換もしくは非置換の複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式

(4) で示される基；又は

(ix) R' が前記(viii)における置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基である式(4)で示される基。

なお、上記(i)～(iii)における置換アリール基においては、置換基の置換する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、置換位置はアリール基がフェニル基であるときは3位または4位に置換されることが好ましく、その数は1であることが好ましい。当該置換アリール基としての、好適なものを具体的に例示すると、4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジ-n-プロピルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジ-イソプロピルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジ-n-ブチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジ-t-ブチルアミノ)フェニル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)フェニル基、4-モルホリノフェニル基、4-ピペリジノフェニル基、3-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル基、4-チオモルホリノフェニル基、4-

ピペリジノフェニル基等を挙げることができる。

また、前記(i)～(iii)における置換ヘテロアリール基において、置換基が置換する位置は特に限定されず、その総数も特に限定されないが、その数は1であることが好ましい。当該置換ヘテロアリール基として好適なものを具体的に例示すると、4-(N, N-ジメチルアミノ)チエニル基、4-(N, N-ジエチルアミノ)フリル基、4-(N, N-ジフェニルアミノ)チエニル基、4-モルホリノピロリニル基、6-ピペリジノベンゾチエニル基、6-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゾフラニル基等をあげることができる。

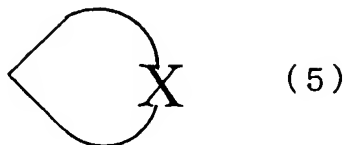
また、前記(iv)～(vi)の式(3)で示される基において、式(3)中のR⁵は、前記(i)～(iii)の置換アリール基又は置換ヘテロアリール基と同義である。当該式(3)で示される基として好適な基を例示すると、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N, N-ジエチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-モルホリノフェニル)-エテニル基、(4-ピペリジノフェニル)-エテニル基、(4-ユーロリジノフェニル)-エテニル基、(2-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-エテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-メチルエテニル基、(4-(N, N-ジメチルアミノ)フェニル)-1-フルオロエテニル基等を挙げることができる。

また、前記(vii)～(ix)の式(4)で示される基におい

て、式 (4) 中の R' は前記 (i) ~ (iii) の置換アリール基又は置換ヘテロアリール基と同義である。当該式

(4) で示される基として好適な基を例示すると、(4 - (N, N - ジメチルアミノ) フェニル) - エチニル基、(4 - (N, N - ジエチルアミノ) フェニル) - エチニル基、(4 - モルホリノフェニル) - エチニル基、(4 - ピペリジノフェニル) - エチニル基、(4 - ユーロリジノフェニル) - エチニル基、(2 - (N, N - ジメチルアミノ) フェニル) - エチニル基、2 - (N - メチル) インドリル - エチニル基、(4 - (N - メチルピペラジノ) フェニル) - エチニル等を挙げることができる。

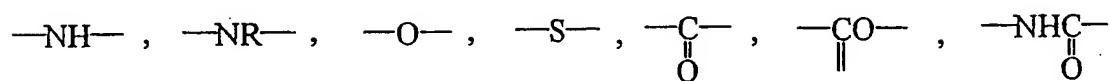
前記一般式 (1) 中において、下記式 (5)



で示される環基は、スピロ原子としての少なくとも1つの炭素原子 (スピロ炭素) を有し、該スピロ炭素は、前記一般式 (1) におけるインデン環の1位の炭素でもあり、この位置でスピロ結合が形成される。

前記一般式 (1) において、上記 (5) 式で示される環基は、(a) 環中の炭素原子数が7 ~ 20の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、(b) アルキル基、アルコ

キシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する環中の炭素原子数が4～20の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、(c) アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有していてもよい橋かけ環式或いはスピロ環式の脂肪族炭化水素環基、又は(d) 置換もしくは非置換の環中の原子数が4～20の環基であって、該環基内には下記



(式中、Rはアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基である。) に示されるいずれかの基が1或いは2以上含まれている(但し、オキシ基が2つ含まれることはない。)環基である。

上記(a)～(c)における置換基を有してもよい脂肪族炭化水素環基における脂肪族炭化水素環としては、特に制限はされないが、具体的な脂肪族炭化水素環を例示すると単環基としては、シクロブタン環、シクロペンタン

環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン基、シクロペンタドデカン基、2, 4, 6-シクロペンタトリエン環等の環中の炭素原子数が4～15の環が挙げられ、ビシクロ環としては、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン環、ビシクロ[2. 2. 2]オクタン環、ビシクロ[3. 2. 0]ヘプタン環、オクタヒドローペンタレン環、ビシクロ[3. 1. 1]ヘプタン環、ビシクロ[3. 2. 1]オクタン環、ビシクロ[3. 3. 1]ノナン環、ビシクロ[3. 3. 2]デカン環、ビシクロ[3. 3. 3]ウンデカン環、ビシクロ[4. 2. 2]デカン環、ビシクロ[4. 3. 2]ウンデカン環、ビシクロ[4. 3. 3]ドデカン環、ビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン環、ビシクロ[4. 1. 1]オクタン環、ビシクロ[4. 2. 1]ノナン環、ビシクロ[4. 2. 0]オクタン環、オクタヒドロインデン環、ビシクロ[4. 3. 1]ドデカン環、デカヒドローナフタレン環、ドデカヒドローベンゾシクロノナン環等の環中の炭素原子数が7～15の環、トリシクロ環として、トリシクロヘプタン環、アダマンタン環、ドデカヒドローフェナレン環、ドデカヒドローシクロペンタペンタレン環、ドデカヒドローフルオレン環、テトラデカヒドローアントラセン環、トリシクロドデカン環、トリシクロペンタデカン環等の環中の炭素原子数が7～15の環基を挙げることができる。但し、

置換基を有しない場合の脂肪族炭化水素環基の環中における炭素数は7～20である必要がある。該炭素数が4～6の時は退色速度が遅くなる。なお、インデン環とスピロ結合するスピロ炭素はこれら脂肪族炭化水素環のどの位置に存在してもよい。またこれら脂肪族炭化水素環に置換していてもよいアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基としては、前述のR'と同じものが挙げられるが、置換若しくは非置換のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が特に好適である。また、これらの置換位置、置換総数は制限されない。これ環基の中でも退色速度の向上の観点から①環中の炭素原子数が7～15の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、②アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する環中の炭素原子数が4～15の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、特にスピロ炭素のβ位に置換基を有するもの、及び③アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有していてもよい環中の炭素原子数が4～15のビシクロ環基若しくはトリシクロ環基であるものが特に好適である。また、前記①の環中の炭素原子数が7～15の単環の中でも、環中の炭素原

子数が 7 ～ 10 のものは特に退色速度が向上するためより好適に用いることができる。

上記 (d) の置換もしくは非置換の環中の原子数が 4 ～ 15 の環基とは、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環、シクロトリデカン基、シクロペンタドデカン基等の炭素数（但し置換基の炭素数は含まない。）4 ～ 15 のシクロアルカン単環、又はビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン環、ビシクロ [2. 2. 2] オクタン環、ビシクロ [3. 2. 0] ヘプタン環、オクタヒドロペンタレン環、ビシクロ [3. 1. 1] ヘプタン環、ビシクロ [3. 2. 1] オクタン環、ビシクロ [3. 3. 1] ノナン環、ビシクロ [3. 3. 2] デカン環、ビシクロ [3. 3. 3] ウンデカン環、ビシクロ [4. 2. 2] デカン環、ビシクロ [4. 3. 2] ウンデカン環、ビシクロ [4. 3. 3] ドデカン環、ビシクロ [4. 1. 0] ヘプタン環、ビシクロ [4. 1. 1] オクタン環、ビシクロ [4. 2. 1] ノナン環、ビシクロ [4. 2. 0] オクタン環、オクタヒドロインデン環、ビシクロ [4. 3. 1] ドデカン環、デカヒドロナフタレン環、ドデカヒドロベンゾシクロノナン環等の環中の炭素数（但し置換基の炭素数は含まない。）4 ～ 15 のビシクロ環、又はトリシクロヘプタン環、アダマンタン環、ドデカヒドロフェナレン環、ドデカヒドロ

シクロペンタペンタレン環、ドデカヒドロフルオレン環、テトラデカヒドロアントラセン環、トリシクロデカン環、トリシクロペンタデカン環等のトリシクロ環を構成するメチレン基の1若しくは2以上、好ましくは1若しくは2がイミノ基(—NH—)、置換基Rがアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基であるイミノ基(—NR—)、オキシ基(—O—)、チオ基(—S—)、カルボニル基{—C(=O)—}、カルボニルオキシ基{—C(=O)—O—}、およびアミド基{—NH—C(=O)—}からなる群より選ばれる少なくとも1種の基で置換された環基である。ただし、オキシ基が2個含まれることはない。

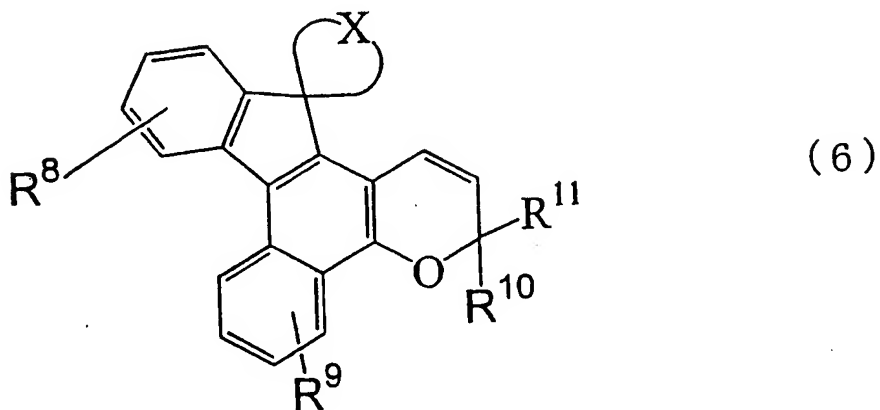
また、上記(d)の環基の中でも退色速度の向上及び合成の容易さの観点より、環中の原子数が4～7の単環基、環中の原子数が7～10のビシクロ環基、環中の原子数が10～13のトリシクロ環基が好適に用いられる。

このような環を具体的に例示すれば、テトラヒドロフラン環、ピラン環等の含酸素環；ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ピペラジン環、ヘキサメチレンイミン環等の含窒素環；シクロペンタノン環、シクロヘキサノン環等の含カルボニル環；ブチロラクトン環、テトラヒドロフランオン環、テトラヒドロピラノン環等の含エステル環もしくは酸素含カルボニル混合環；ピロリジノン環、ピペリジノン環、オキソヘキサ

メチレンイミン環等の含アミド環若しくは含窒素含カルボニル混合スピロ環等の単環、アザービシクロ〔2. 2. 2.〕オクタン環、デカヒドローシクロペンタアゼピン環、8-アザービシクロ〔3. 2. 1〕オクタン環、オクタヒドローキノリジン環等のビシクロ環、デカヒドローピリジノキノリン環、アザートリシクロウンデカン環等のトリシクロ環を挙げることができる。

また、上記の単環における水素原子は置換基で置換されていてもよい。このときの置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基が挙げられ、これらの基は前記 R' で例示した基と同義である。

本発明において、効果の点から好適なクロメン化合物としては、前記 (5) 式で示される環基が (a) ~ (d) における環基であるものとして、下記式 (6)

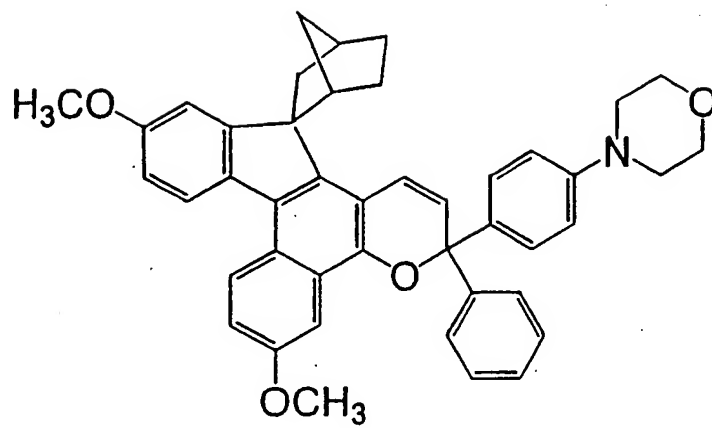
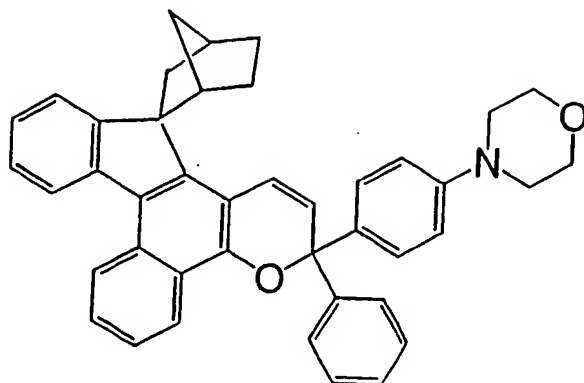


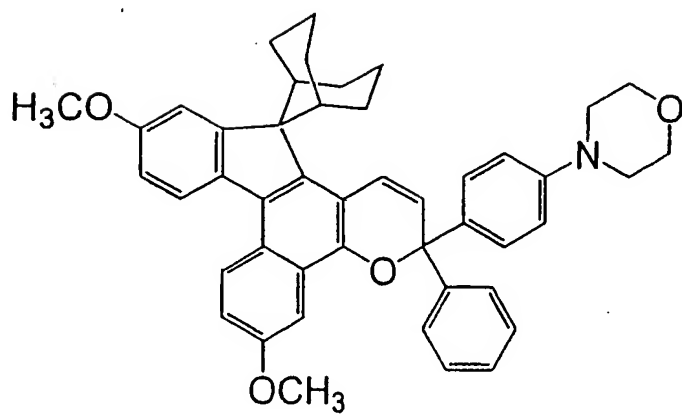
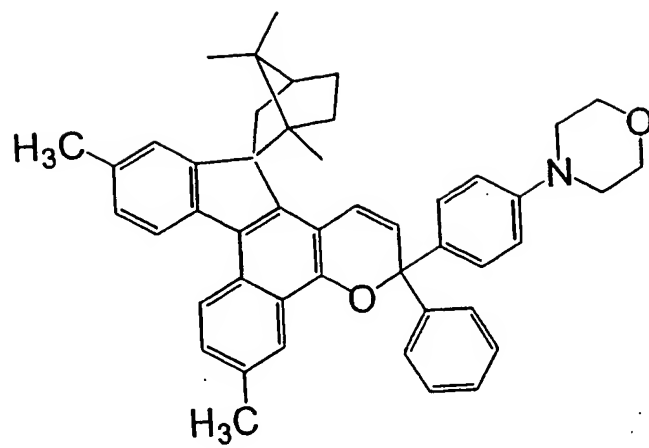
{ 式中、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、トリフルオロメチル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、置換アミノ基、シアノ基、置換もしくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、アラルキル基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環又はナフタレン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり、 R^{10} および R^{11} は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換のアリール基、又は置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、前記式 (5) で示される環基が、①環中の炭素原子数が 7 ~ 15 の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、②アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する環中の炭素原子数が 4 ~ 15 の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、特にスピロ炭素の β 位に置換基を有するもの、及び③アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していてもよい環中の炭素原子数が 4 ~ 15 のビシクロ環基若しくはトリシクロ環基であるも、又は④置換若しくは非置換の環中の原子数が 4 ~ 15 の環基であって、該環基内に $-NH-$ 基、 $-NR-$ 基 (但

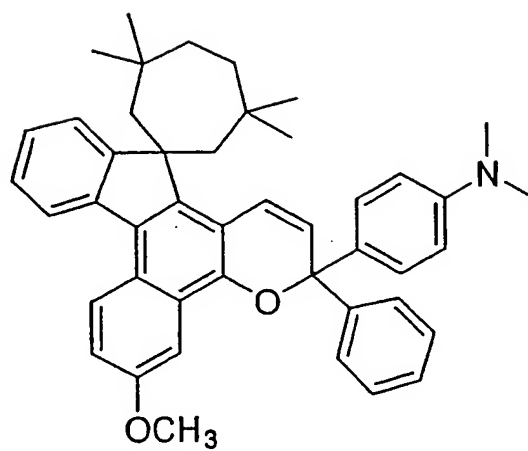
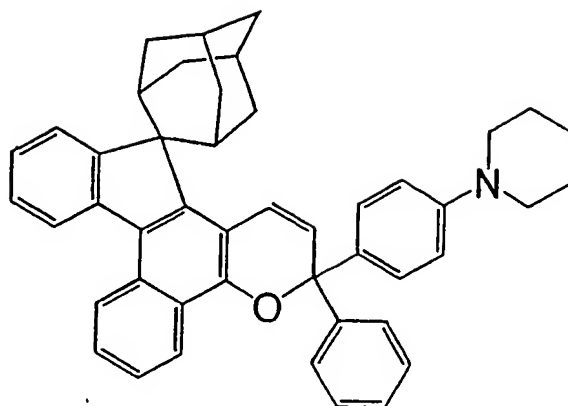
し、Rはアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基である。) 、-S-基、-O-、-C(=O)-基、-C(=O)O-基、及び-NHC(=O)-基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を1又は2有する(但し、オキシ基が2つ含まれることはない。)環基である。}

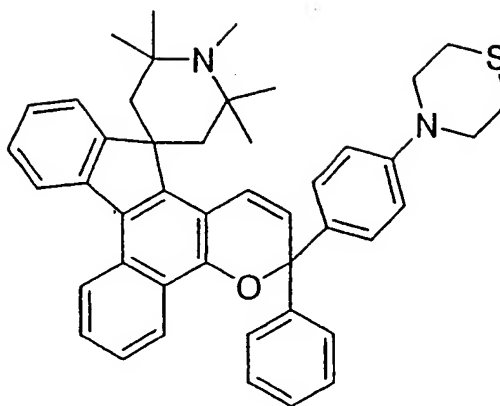
で示されるクロメン化合物、特に、R¹⁰が、アミノ基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基；窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基を置換基として有するアリール基又はヘテロアリール基；、又は窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とアリール基またはヘテロアリール基とが結合している置換もしくは非置換の複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基を置換基として有する置換アリール基又は置換ヘテロアリール基であるクロメン化合物を挙げることが出来る。

そして、このようなクロメン化合物を具体的に例示すれば、次のような化合物を挙げることができる。









本発明の前記一般式（１）で示されるクロメン化合物は、一般に常温常圧で無色、あるいは淡黄色の固体または粘稠な液体として存在し、次の（イ）～（ハ）のような手段で確認できる。

（イ） プロトン核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）を測定することにより、 δ 5.0～9.0 ppm 付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づくピーク、 δ 1.0～4.0 ppm 付近にアルキル基及びアルキレン基のプロトンに基づくピークが現れる。また、それぞれのスペクトル強度を相対的に比較することにより、それぞれの結合基におけるプロトンの個数を知ることができる。

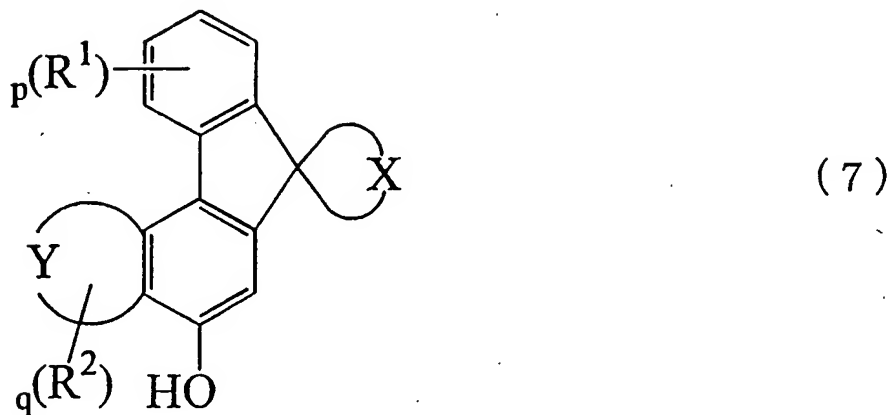
（ロ） 元素分析によって相当する生成物の組成を決

定することができる。

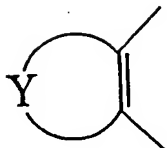
(ハ) ^{13}C - 核磁気共鳴スペクトル (^{13}C - NMR) を測定することにより、 δ 110 ~ 160 ppm 付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 δ 80 ~ 140 ppm 付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 δ 20 ~ 80 ppm 付近にアルキル基及びアルキレン基の炭素に基づくピークが現われる。

本発明の一般式 (1) で示されるクロメン化合物の製造方法は、特に限定されず如何なる合成法によって得てもよい。一般に好適に採用される代表的な方法を以下に説明する。

すなわち、下記的一般式 (7)



{ 式中の R^1 、 R^2 、 X を含む環基 (前記一般式 (5) で示される環基に相当する)、 p 、 q 、および下記式



で示される基は、前記一般式 (1) における定義と同義である。}

で示されるヒドロキシーフルオレノン誘導体と下記一般式 (8)

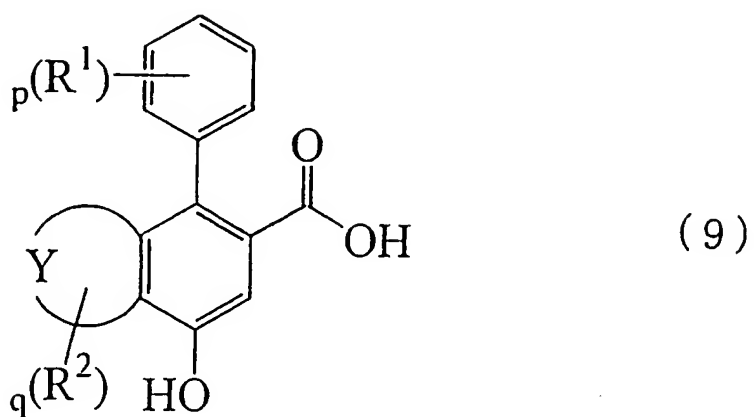


{ 式中の R^3 、 R^4 は前記一般式 (1) における定義と同義である。}

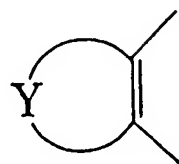
で示されるプロパギルアルコール誘導体とを酸触媒存在下で反応させる方法である。

前記一般式 (7) で示されるヒドロキシーフルオレン誘導体および前記一般式 (8) で示されるプロパギルア

ルコール誘導体の合成法は特に限定されない。前記一般式(7)で示されるヒドロキシフルオレン誘導体は、例えば、下記一般式(9)

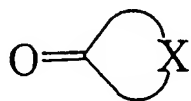


{ 式中の R^1 、 R^2 、 p 、 q 、および下記式



で示される基は、前記一般式 (1) における定義と同義である。 }

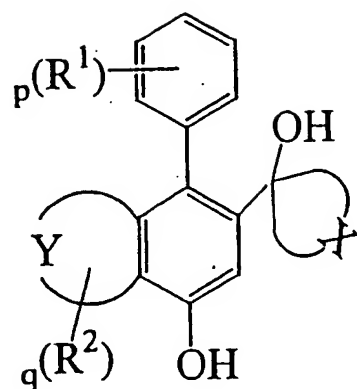
で示されるカルボン酸誘導体を、C u r t i u s 転位、H o f m a n n 転位、L o s s e n 転位等の方法によりカルボン酸をアミンに変換し、のちにS a n d m e y e r 反応等によりジアゾニウム塩からブロマイドに変換し、得られたブロマイドをマグネシウムやリチウム等と反応させ有機金属試薬を調製し、これを下記式 (1 0)



(1 0)

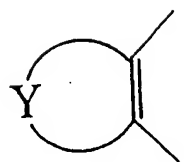
{ 式中、酸素原子 (O) に結合する X を含む環基は、前記一般式 (5) と同義である。 }

で示されるケトンと - 1 0 ~ 7 0 ° C で 1 0 分 ~ 4 時間反応させて、下記式 (1 1)

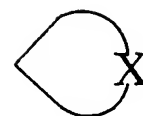


(11)

{ 式中の R^1 、 R^2 、 p 、 q 、および下記式



、及び



で示される基は、前記一般式 (1) における定義と同義である。 }

で示されるアルコール体を得、その後、該アルコール体を中性～酸性条件下で、 $10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で10分～2時間反応させ、アルコールをスピロ化することにより合成できる。この時、ヒドロキシーフルオレノン誘導体のYを含む環（以下、Y環ともいう。）に置換基を有するヒドロキシーフルオレノン誘導体を使用した場合にはそれぞれのY環に置換基を有するクロメン化合物が合成可能である。

調製した有機金属試薬と前記式（10）で示されるケトンとの反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には $1 : 10 \sim 10 : 1$ （モル比）の範囲から選択される。反応温度は、通常 $-10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

その後、得られたアルコール体を中性～酸性条件下でスピロ化する。この時の酸触媒として酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等を前記式（11）で示されるアルコール体100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で用いるのが好適である。反応温度は、通常 $10 \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、溶媒としては、例えば、酢酸、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

また、前記一般式（8）で示されるプロパギルアルコール誘導体は、例えば、前記一般式（8）に対応するケ

トン誘導体とリチウムアセチリド等の金属アセチレン化合物と反応させることにより合成できる。

前記一般式（７）で示される化合物と一般式（８）で示される化合物との酸触媒存在下での反応は、たとえば、次のようにして行なわれる。

すなわち、これら２種の化合物の反応比率は、広い範囲から採用されるが、一般には１：１０～１０：１（モル比）の範囲から選択される。また、酸触媒としては硫酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、酸性アルミナ等が用いられ、前記一般式（７）で示される化合物と（８）で示される化合物（反応基質）の総和１００重量部に対して０．１～１０重量部の範囲で用いられる。反応温度は、通常０～２００℃が好ましく、溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン等が使用される。

生成物の精製方法としては特に限定されない。例えば、シリカゲルカラム精製を行い、さらに再結晶により、生成物の精製を行こうことができる。

前記一般式（１）で示される本発明のクロメン化合物は、トルエン、クロロホルム、テトラヒドロフラン等の一般の有機溶媒によく溶ける。このような溶媒に本発明のクロメン化合物を溶かしたとき、一般に溶液はほぼ無色透明であり、太陽光あるいは紫外線を照射すると速や

かに発色し、光を遮断すると可逆的に速やかに元の無色にもどる良好なフोटクロミック作用を呈する。

このよう本発明のクロメン化合物におけるフोटクロミック作用は、高分子固体マトリックス中でも同様に発現する。従って、本発明のクロメン化合物は、高分子マトリックスにフोटクロミック性を付与するためのフोटクロミック材として好適に使用できる。特にロックウェル硬度が80～120といった高硬度の高分子マトリックス中に分散させた場合においても高い発色感度、高い発色濃度、速い退色速度、及び高い耐久性を示すという点で、本発明のクロメン化合物は従来のクロメン化合物と比べて優れており、プラスチック製フोटクロミックメガネレンズなど機械的強度が要求される光学材料用のフोटクロミック材として有用である。

本発明のクロメン化合物を分散させることができる高分子固体マトリックスとしては、本発明のクロメン化合物が均一に分散するものであればよく、光学的に好ましくは、例えばポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を挙げることができる。

さらに、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A ジメタクリレート、2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート等の多価アクリル酸及び多価メタクリル酸エステル化合物；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネート等の多価アリル化合物；1, 2-ビス(メタクリロイルチオ)エタン、ビス(2-アクリロイルチオエチル)エーテル、1, 4-ビス(メタクリロイルチオメチル)ベンゼン等の多価チオアクリル酸及び多価チオメタクリル酸エステル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 β -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノール A-モノグリシジルーエーテル-メタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-(グリシジルー2-オキシエトキシ)-2-ヒ

ドロキシプロピルメタクリレート、3-(グリシジルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物；ジビニルベンゼン等のラジカル重合性多官能単量体を重合してなる熱硬化性樹脂を挙げることができる。

また、これらの各単量体とアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル酸及びメタクリル酸エステル化合物；フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；メチルチオアクリレート、ベンジルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレート等のチオアクリル酸及びチオメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、α-メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル等のビニル化合物等のラジカル重合性単官能単量体との共重合体が挙げられる。

本発明のクロメン化合物を上記高分子固体マトリックス中へ分散させる方法としては特に制限はなく、一般的な手法を用いることができる。例えば、上記熱可塑性樹脂とクロメン化合物を熔融状態にて混練し、樹脂中に分散させる方法、または上記重合性単量体にクロメン化合物を溶解させた後、重合触媒を加え熱または光にて重合させ樹脂中に分散させる方法、あるいは上記熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の表面にクロメン化合物を染色することにより樹脂中に分散させる方法等を挙げることができる。

本発明のクロメン化合物はフォトクロミック材として広範囲に利用でき、上記したプラスチック製フォトクロミックメガネレンズを含めて各種光学材料として有用である。例えば、銀塩感光材に代る各種の記憶材料、複写材料、印刷用感光体、陰極線管用記憶材料、レーザー用感光材料、ホログラフィー用感光材料などの種々の記憶材料として利用できる。その他、本発明のクロメン化合物を用いたフォトクロミック材は、光学フィルター材料、ディスプレイ材料、光量計、装飾、コート膜などの材料としても利用できる。

本発明のクロメン化合物をフォトクロミック材として使用する場合には、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上のために、さらに紫外線安定剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、酸化防止

剤、ラジカル補足剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等の添加剤を共存させて使用することもできる。共存させるこれら添加剤としては、公知の化合物が何ら制限なく使用される。また、使用形態は特に限定されないが、一般的には添加剤の添加効果が高いという理由から、両者が良く接触するような条件となるように、例えば両者を均一に溶解する液状の媒体中で使用するか又は両者が均一に溶解した液状重合性単量体（モノマー）を硬化させた高分子マトリックス中で使用するのが好適である。

一般に、クロメン化合物は光酸化により劣化するため、酸素透過性に優れる媒体中、或いは酸素の拡散が容易に起こり得る薄膜中で使用する場合にはそのフォトクロミック特性が低下しやすい。本発明のクロメン化合物は従来のクロメン化合物と比較して耐久性が優れているが、上記のような形態で使用する場合には、紫外線安定剤を共存させて使用するのが好適である。紫外線安定剤と共に使用することにより、より高い耐久性を得ることができる。本発明のクロメン化合物を厚さ1 mm以上の高分子マトリックス中に分散させて用いる場合において、耐久性は実用上問題ないが、1 mm未満、更には0.1 mm以下の高分子マトリックス薄膜中に分散させる場合には、紫外線安定剤を共存させて使用するのが好適である。

このとき用いられる好適な紫外線安定剤としては、公

知の紫外線安定剤が何ら制限なく使用できるが、耐久性の向上効果の高さの点から、一重項状態の酸素の消光剤、ヒンダードアミン光安定剤（一分子中にヒンダードアミン構造とヒンダードフェノール構造とを有する光安定剤を含む）を用いるのが好適である。

本発明において好適に用いられる一重項状態の酸素の消光剤としては Ni^{2+} と有機配位子との錯体、コバルト（Ⅲ）－トリス－ジ－*n*－ブチルジチオカルバメート、鉄（Ⅲ）－ジイソプロピルジチオカルバメートおよびコバルト（Ⅱ）－ジイソプロピルジチオカルバメート等を挙げることができる。これらの一重項状態の酸素の消光剤の中でも、特に Ni^{2+} と有機配位子との錯体が好ましい。このような錯体を具体的に示すと、〔2, 2'－チオビス（4－（1, 1, 3, 3－テトラメチルブチル）フェノラト）ブチルアミン〕ニッケル；ニッケル－ビス〔*o*－エチル（3, 5－ジ－*tert*－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）〕ホスフォネート、ニッケル－ジブチルジチオカルバメート；ビス〔2, 2'－チオビス－4－（1, 1, 3, 3－テトラメチルブチル）フェノラト〕ニッケル；及びフェロコーポレーション社から UV－チェック AM－105、UV－チェック AM126 および UV－チェック AM205 の商品名で市販されている各種 Ni 錯体等を挙げることができる。

また、好適なヒンダードアミン光安定剤を具体的に例示すると、ビス（1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－

4-ピペリジル)セバレート;ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバレート;1-[2-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン;2-メチル-アクリリックアシッド 1,2,2,6,6-ペンタメチル-ピペリジン-4-イルエステル;2-メチル-アクリリックアシッド 2,2,6,6-テトラメチル-ピペリジン-4-イルエステル;コハク酸-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリディニル)エステル;2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル);プロパンジオニックアシッド;[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-;及びビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)エステル等が挙げられる。

さらに、ヒンダードアミン光安定剤としては、住友化学(株)製の Sumisorb LS-2000 及び LS-2001 (いずれも商品名)等を挙げることもできる。

前記紫外線安定剤の配合割合は特に限定されないが、効果の点から、本発明のクロメン化合物 100 重量部に対して、0.01~10000 重量部、特に 10~50

0 重量部の範囲であることが好ましい。

また、紫外線安定剤以外の添加材としては、次のようなものを使用できる。即ち、界面活性剤としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系の何れも使用できる。また、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線吸収剤としては、ヒンダードフェノール酸化防止剤、フェノール系ラジカル補足剤、イオウ系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物等を好適に使用できる。これら界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線吸収剤は、2種以上を本発明のフォトクロミック材に共存させても良い。これら界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル補足剤、紫外線吸収剤等の添加量は、本発明のクロメン化合物100重量部に対し、0.01～10000重量部の範囲が好ましい。

例えば、本発明のクロメン化合物からなる本発明のフォトクロミック材をフォトクロミックレンズに使用する場合には、その使用形態は均一な調光性能が得られる方法であれば特に制限されない。好適に採用できる方法を例示すれば、本発明のフォトクロミック材を均一に分散させたポリマーフィルムをレンズ中にサンドウイッチする方法；本発明のフォトクロミック材を前記したような重合性単量体中に分散させ、所定の手法により重合する方法；本発明のフォトクロミック材をシリコーンオイル等の溶媒に溶解させた溶液中にプラスチックレンズを浸

漬し、150～200℃で10～60分処理すること等によりレンズ表面にクロメン化合物を含浸させ、その後さらにその表面を硬化性物質で被覆する方法；及び本発明のフォトクロミック材を均一に分散させたポリマーフィルムをプラスチックレンズ表面に貼付し、更にその表面を硬化性物質で被覆する方法などを挙げることができる。

上記方法の中でも、安定して高品質のレンズを効率よく得ることができることから、重合性単量体及び本発明のフォトクロミック材を含有してなるフォトクロミック硬化性組成物（本発明の組成物）を重合硬化させる方法は特に有用である。

本発明の組成物で使用する重合性単量体としては、液状で本発明のクロメン化合物が溶解するものであれば特に限定されず、多官能イソシアネートと多官能メルカプト化合物との混合物、多官能イソシアネートと多官能ヒドロキシ化合物との混合物、多官能エポキシ化合物、ラジカル重合性単量体を用いることが出来る。その中でも、フォトクロミックプラスチックレンズ等の光学物品を得る目的においては、透明性、機械的強度、及び硬化体のフォトクロミック特性が優れるという観点から、ラジカル重合性単量体、特に前記した様な（メタ）アクリレートラジカル重合性単量体を用いるのが好ましい。

本発明の組成物において、フォトクロミック化合物の

添加量は特に限定されないが、一般的には、全重合性単量体 100 重量部に対して、0.001 ~ 10 重量部が好ましい。フォトクロミック化合物の添加量が 0.001 重量部以下では発色濃度が低くなることがあり、10 重量部以上では重合性単量体に十分に溶解しないため不均一となり、発色濃度のむらが生じることがある。

本発明のフォトクロミック重合性組成物を硬化させる方法は特に限定的でなく、用いる単量体の種類に応じた公知の重合方法を採用することができる。重合開始手段は、種々の過酸化物やアゾ化合物などのラジカル重合開始剤の使用、または紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線等の照射あるいは両者の併用によって行うことができる。

重合方法も特に限定されないが、フォトクロミックレンズ等の光学材料としての用途を考える場合には、注型重合を行うのが好適である。以下、代表的な注型重合方法について更に詳しく説明する。

該方法では、エラストマーガasketまたはスペーサーで保持されているモールド間に、ラジカル重合開始剤を添加した本発明の硬化性組成物を注入し、空気炉中で加熱して重合硬化させた後、取り出すことによって行われる。

ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、公知のものが使用できるが、代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパー

オキサイド、アセチルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド；*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルオキシカーボネート等のパーカーボネート類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カーボニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。

該ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、前記本発明の硬化性組成物の種類や組成によって異なり、一概に限定できないが、一般には、全重合性単量体100重量部に対して0.01～10重量部の範囲で用いるのが好適である。

重合条件のうち、特に温度は得られる樹脂の性状に影響を与える。この温度条件は、開始剤の種類と量や単量体の種類に影響を受けるので、一概には限定できないが、一般的に比較的低温で重合を開始し、ゆっくりと温度を上げていき、重合終了時に高温下に硬化させるいわゆるテーパ型の2段重合を行うのが好適である。

重合時間も温度と同様に各種の要因によって異なるの

で、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2～40時間で重合が完了するように条件を選ぶのが好ましい。

また紫外線を用いた公知の光重合によっても同様に注型重合が実施できる。この際には、光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アエトフェノン4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオオキサントン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、全単量体100重量部に対して0.001～5重量部の範囲で用いるのが一般的である。

上記のような方法で得られた本発明フォトクロミック重合性単量体を硬化して得られる高分子マトリックスは、その用途に応じて以下のような処理を施すこともできる。即ち、分散染料などの染料を用いる染色、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム等の酸化物のゾルを主成分とするハードコート剤

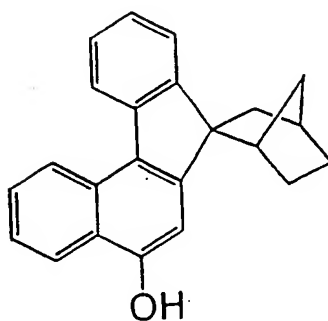
や、有機高分子体を主成分とするハードコート剤によるハードコーティング処理や、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子体の薄膜の塗布等による反射防止処理、帯電防止処理等の加工及び2次処理を施すことも可能である。

実施例

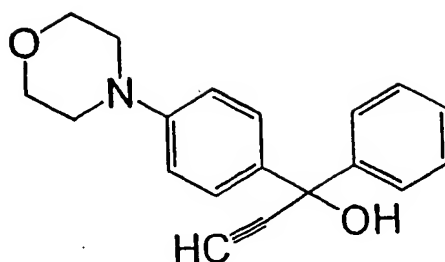
以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

下記の5-ヒドロキシー(7H)ベンゾ(c)フルオレン誘導体



1.0 g (0.0032 mol) と、下記のプロパギルアルコール誘導体



0.94 g (0.0032 mol) とをトルエン 50 ml に溶解し、さらに p-トルエンスルホン酸を 0.05 g 加えて加熱還流下、30 分攪拌した。反応後、溶媒を除去し、シリカゲル上でのクロマトグラフィーにより精製することにより、淡黄色粉末状の生成物 0.6 g を得た。収率は 32% であった。

この生成物の元素分析値は、C 86.05%、H 6.46%、N 2.21%、O 5.28% であって、 $C_{12}H_{11}NO_2$ の計算値である C 85.83%、H 6.35%、N 2.38%、O 5.44% に極めてよく一致した。

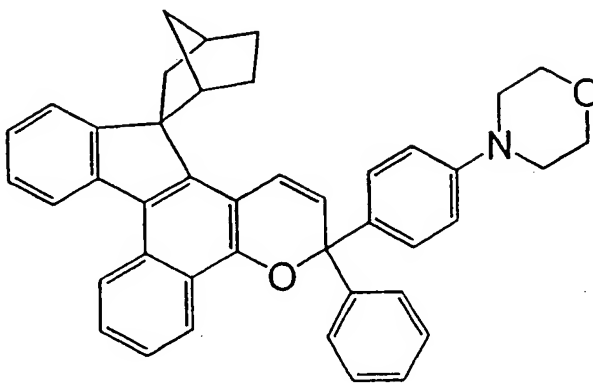
また、プロトン核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、図 1 に示すように、 δ 1.0 ~ 3.0 ppm 付近にノルボルニリデン基のメチン、メチレンプロトンに基づく 10H のピーク、 δ 3.0 ~ 4.0 ppm 付近にモル

ホリノ基のメチレンプロトンに基づく8Hのピーク、 δ 5.6 ~ 9.0 ppm付近にアロマティックなプロトン及びアルケンのプロトンに基づく19Hのピークを示した。

なお、図1において δ 約7.2及び1.5 ppmに現れている高強度のピークは、溶媒として用いたDCCl₃中の不純物に由来するものである。

さらに¹³C-核磁気共鳴スペクトルを測定したところ、 δ 110 ~ 160 ppm付近に芳香環の炭素に基づくピーク、 δ 80 ~ 140 ppm付近にアルケンの炭素に基づくピーク、 δ 20 ~ 60 ppmにアルキルの炭素に基づくピークを示した。

上記の結果から単離生成物は、下記構造式で示される化合物であることを確認した。



実施例 2 ～ 8 4

実施例 1 と同様にして表 1 ～表 2 1 に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物について、実施例 1 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 1 ～表 2 1 に示す構造式で示される化合物であることを確認した。また、表 2 2 ～表 2 7 にこれらの化合物の元素分析値、各化合物の構造式から求めた計算値及び ^1H - NMR スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

【 表 1 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
2				30
3				32
4				28
5				26

【表 2】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン醑導體	プロパギルアルコール醑導體		
6				36
7				31
8				34
9				29

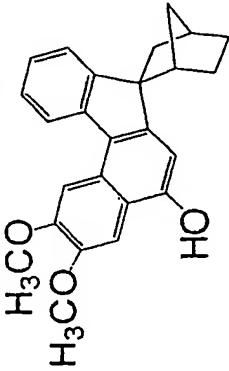
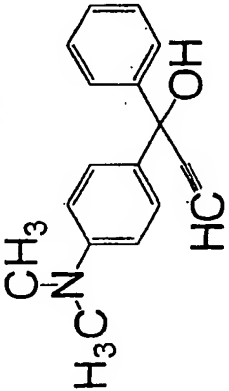
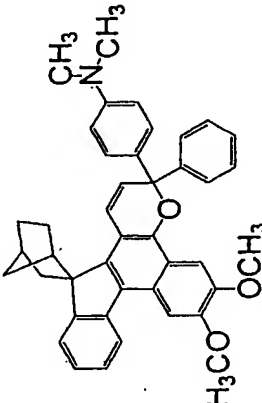
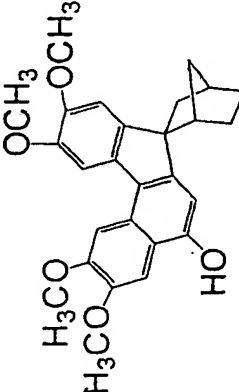
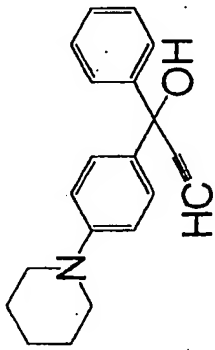
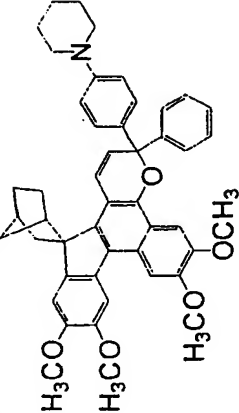
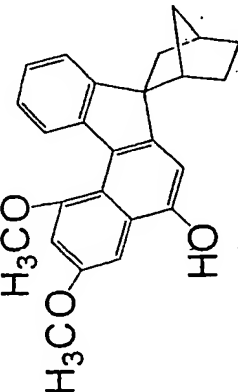
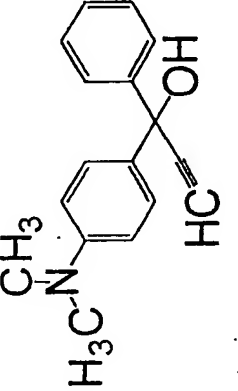
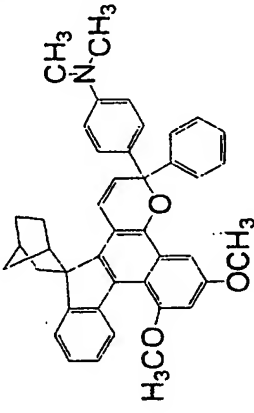
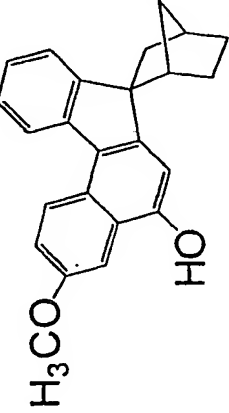
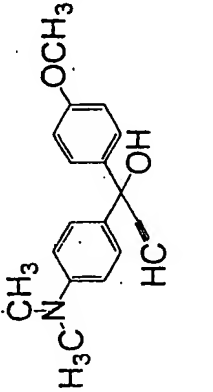
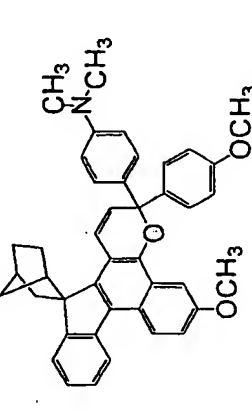
【 表 3 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
10				30
11				35
12				29
13				31

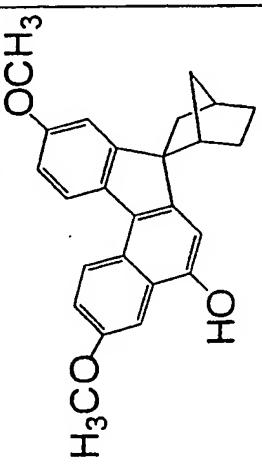
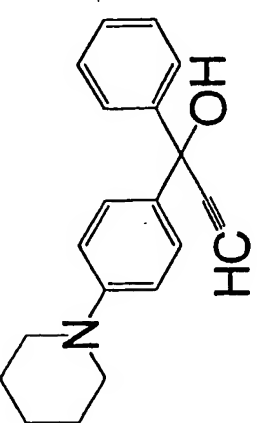
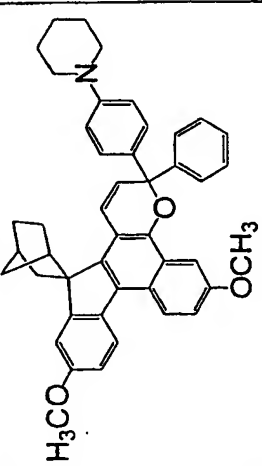
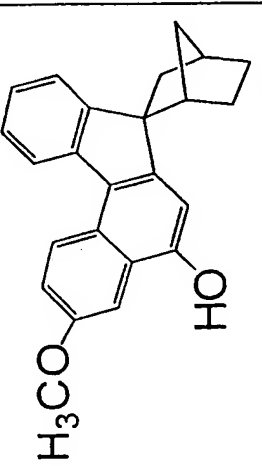
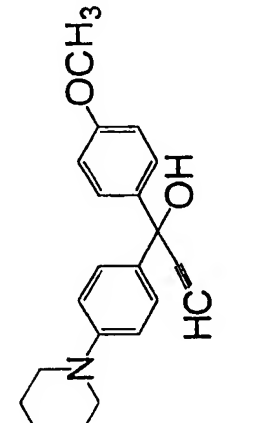
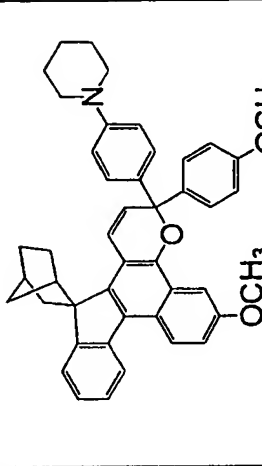
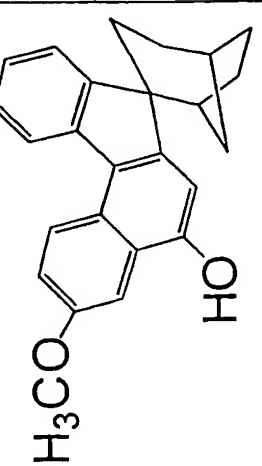
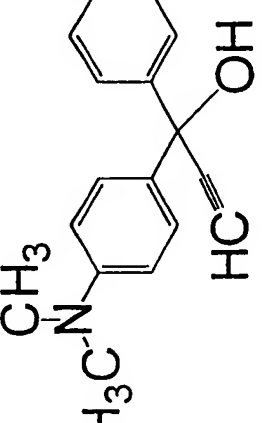
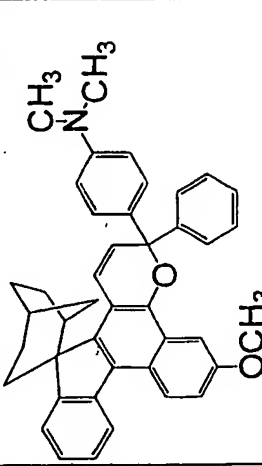
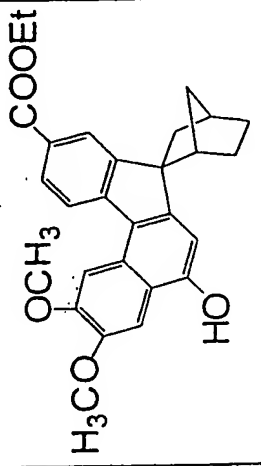
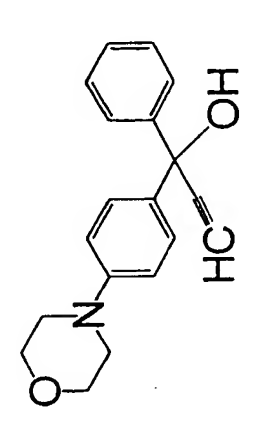
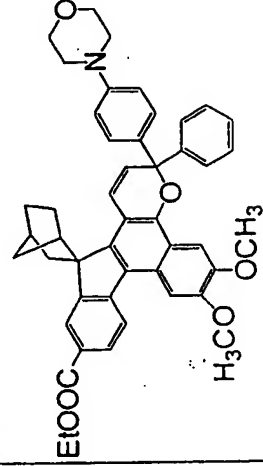
【 表 4 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
14				32
15				13
16				25
17				33

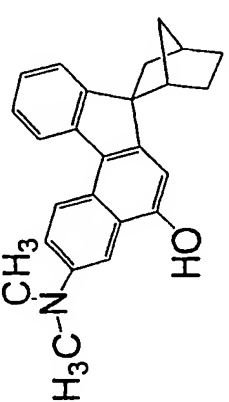
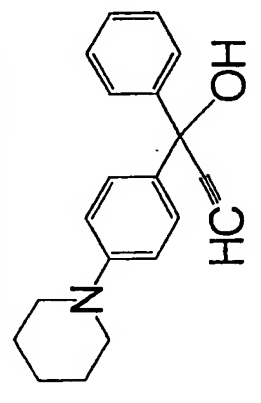
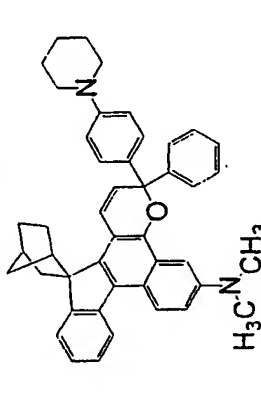
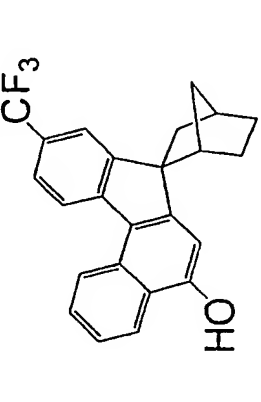
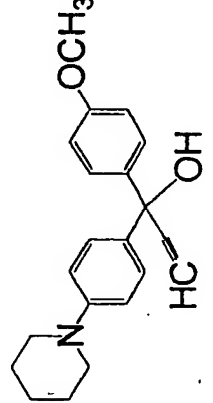
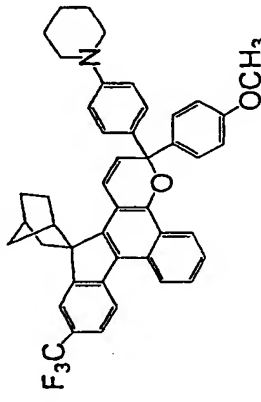
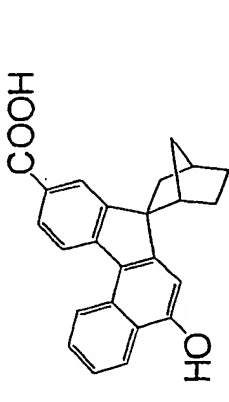
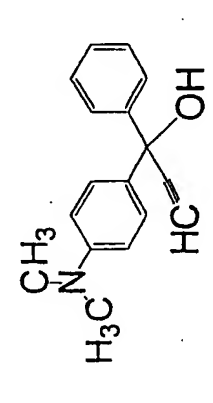
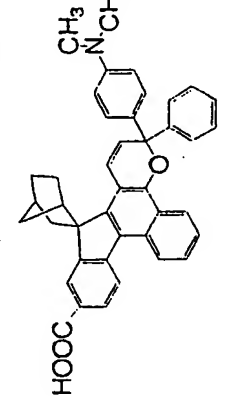
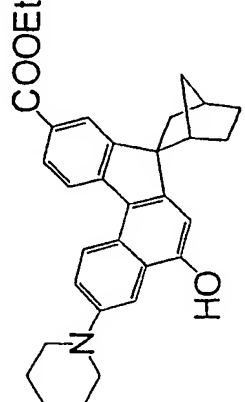
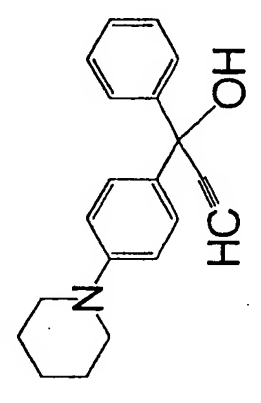
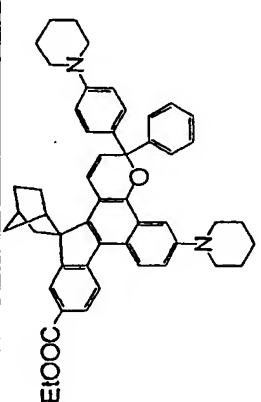
【 表 5 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
18				14
19				22
20				15
21				22

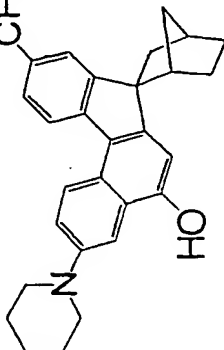
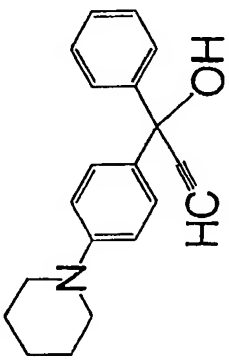
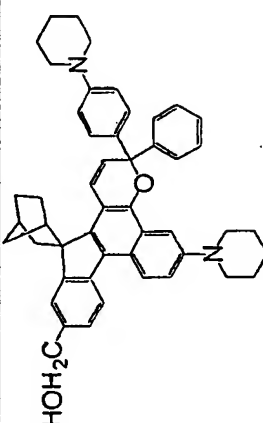
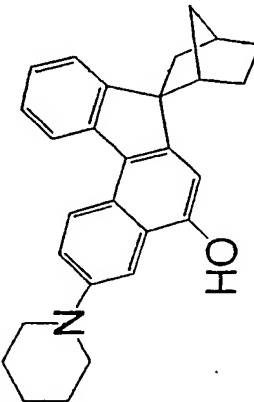
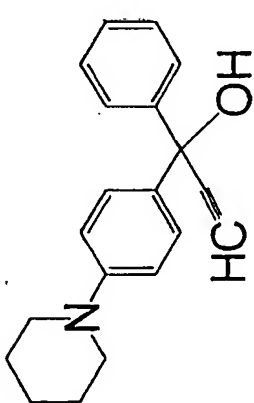
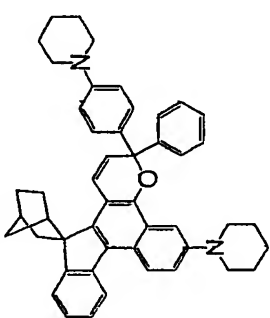
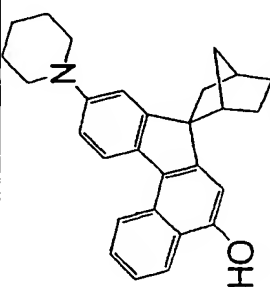
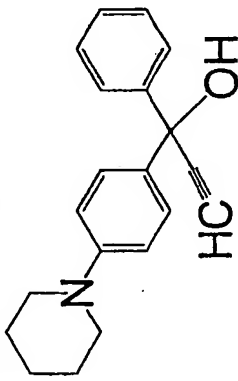
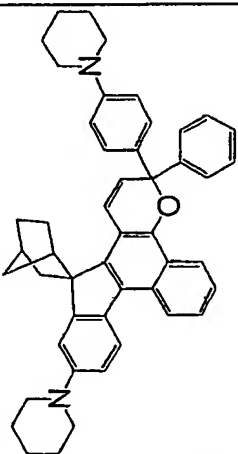
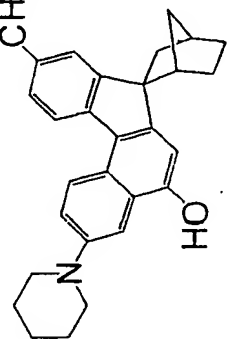
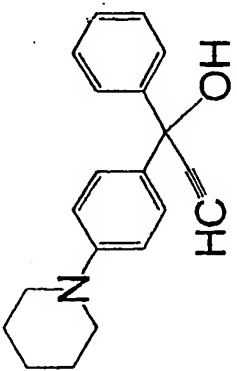
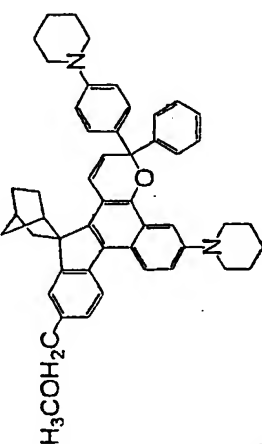
【 表 6 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
22				14
23				18
24				26
25				30

【 表 7 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
26				14
27				33
28				26
29				29

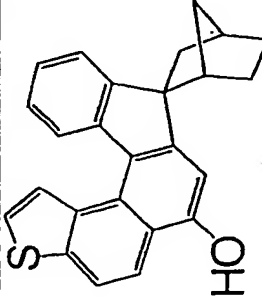
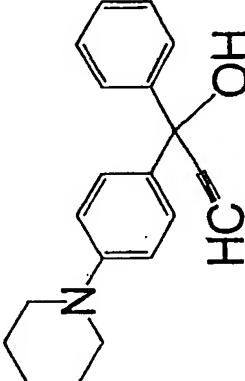
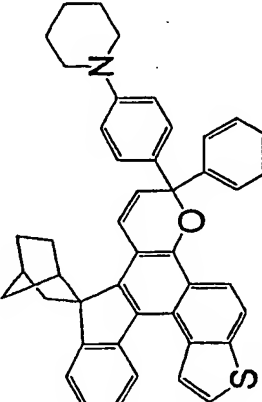
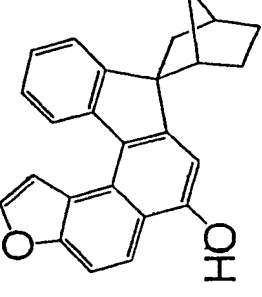
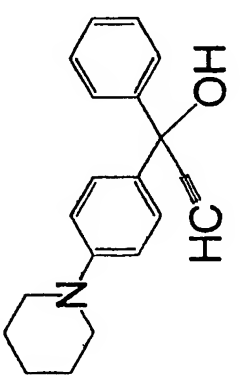
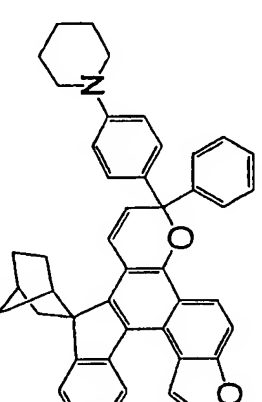
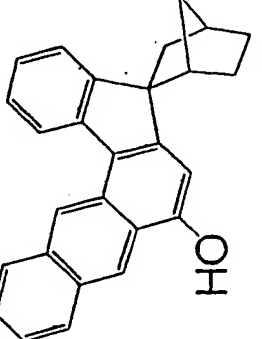
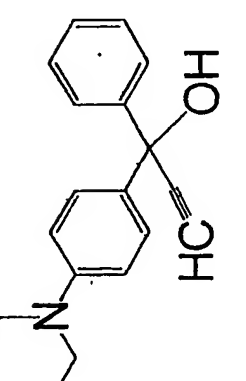
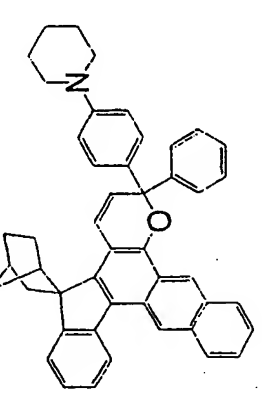
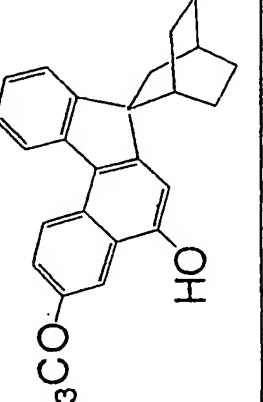
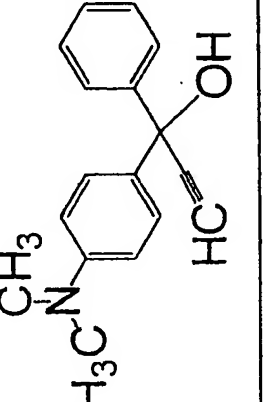
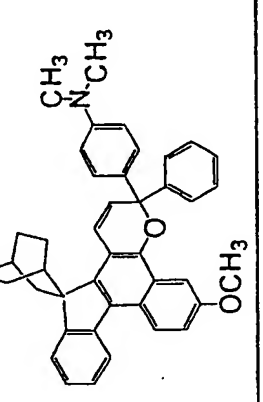
【 表 8 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
30			 HOH ₂ C	12
31				35
32				11
33			 H ₃ COH ₂ C	16

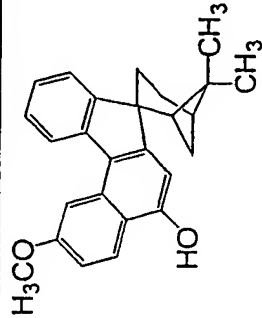
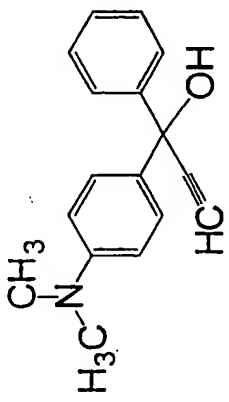
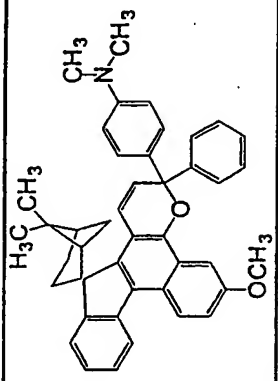
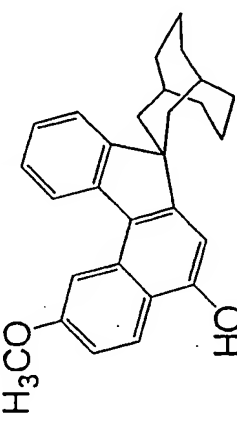
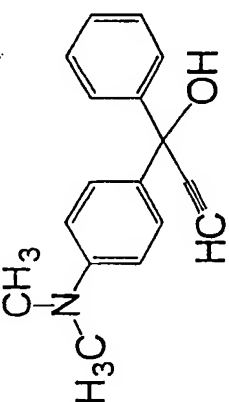
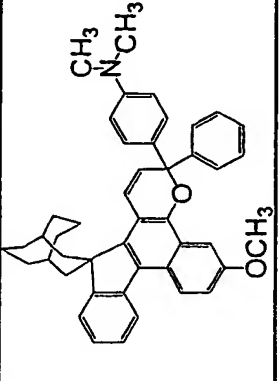
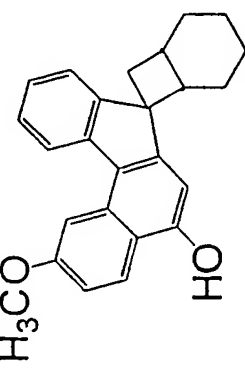
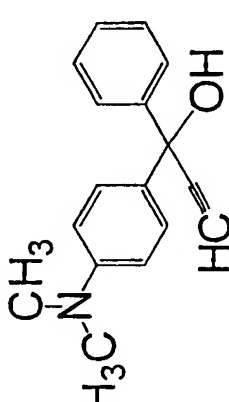
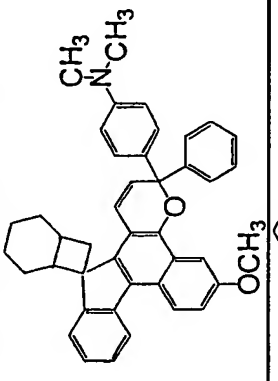
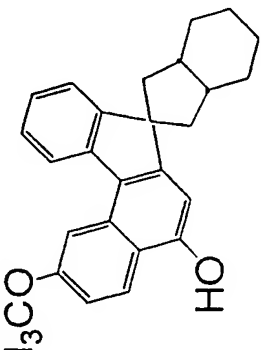
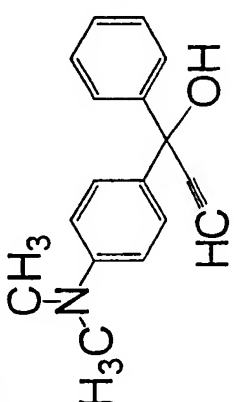
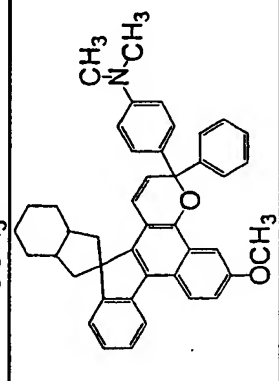
【 表 9 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
34				8
35				22
36				16
37				21

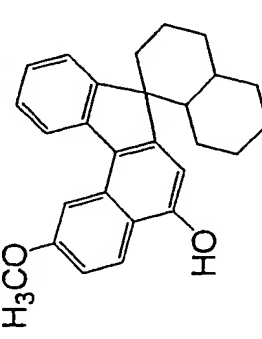
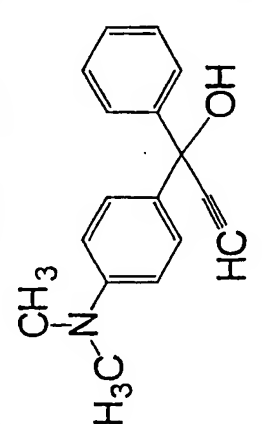
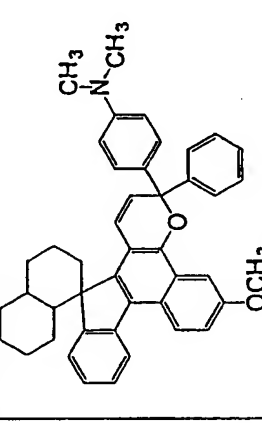
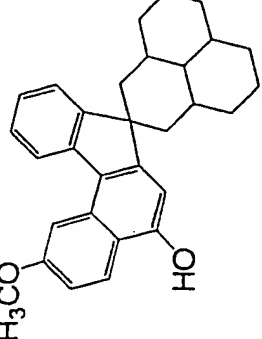
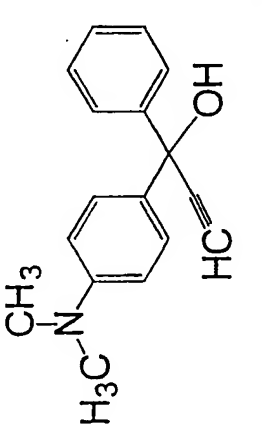
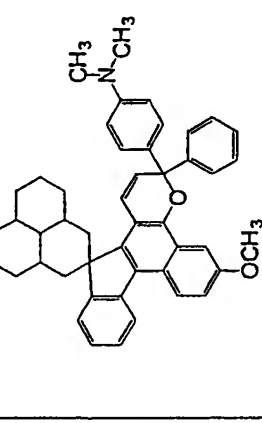
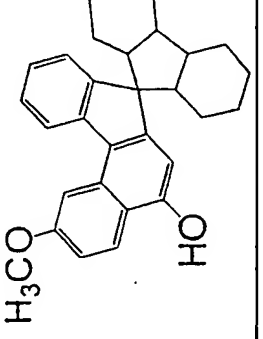
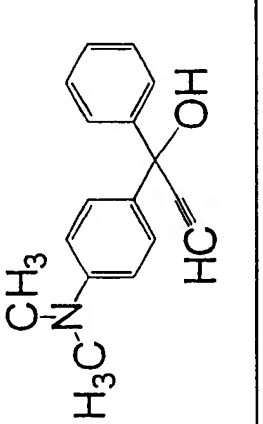
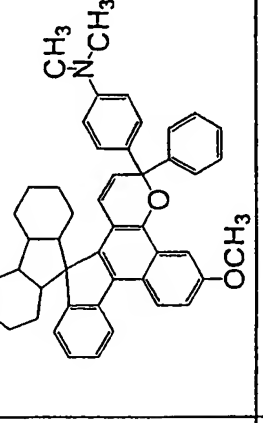
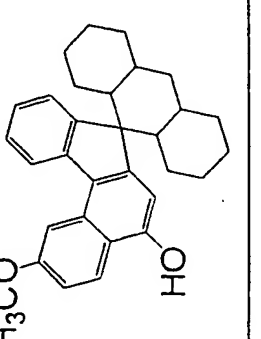
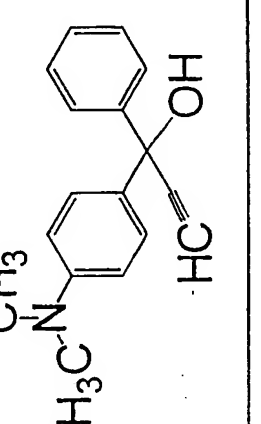
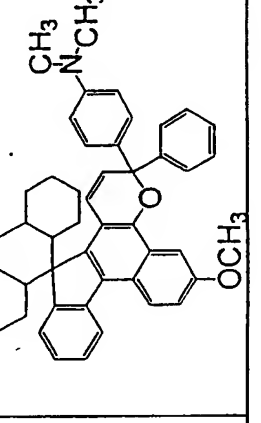
【 表 1 0 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
38				30
39				9
40				5
41				15

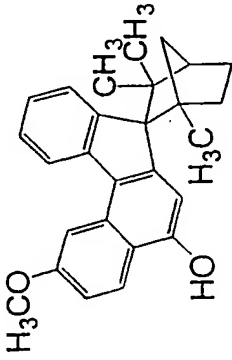
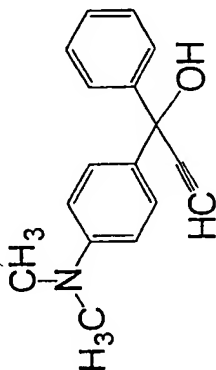
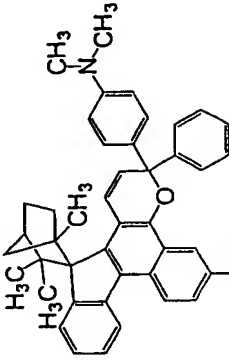
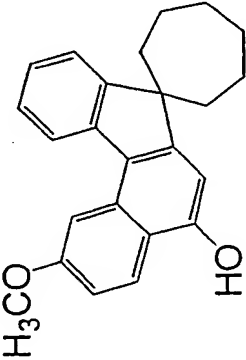
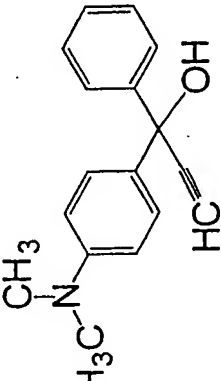
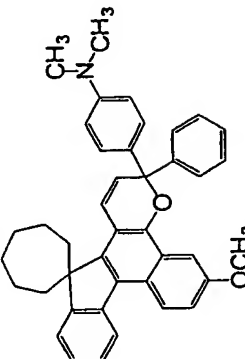
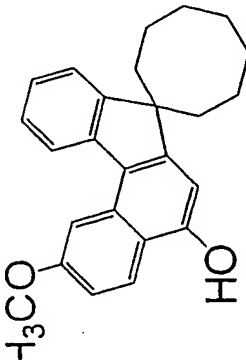
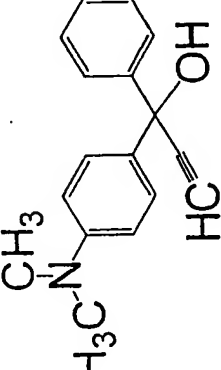
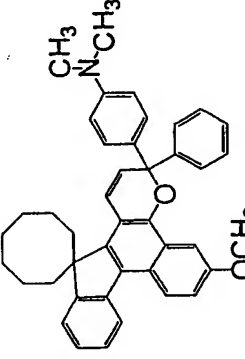
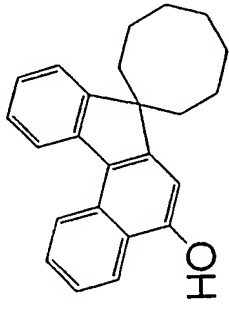
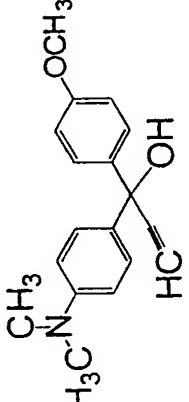
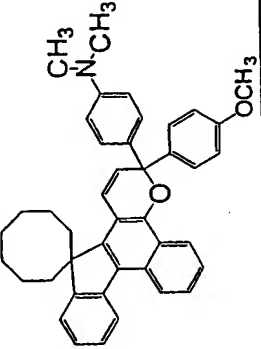
【 表 1 1 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
42				23
43				12
44				9
45				13

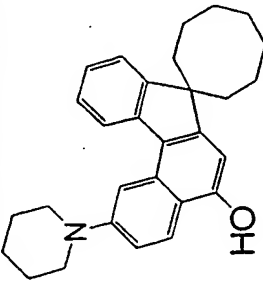
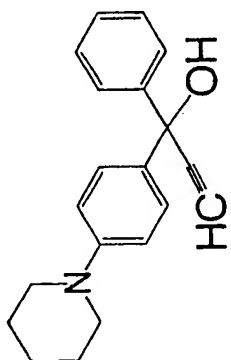
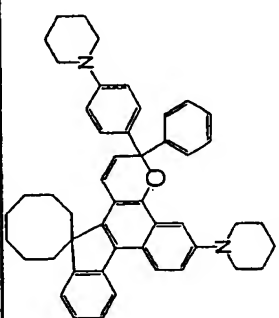
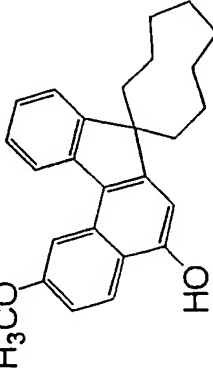
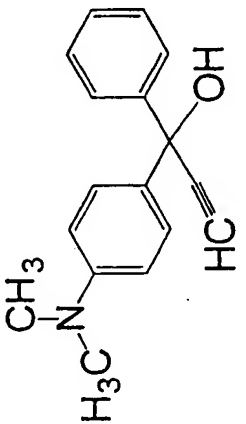
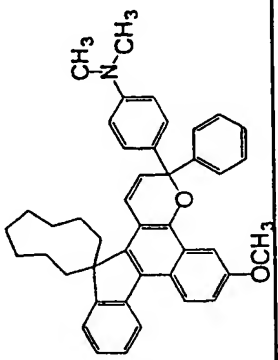
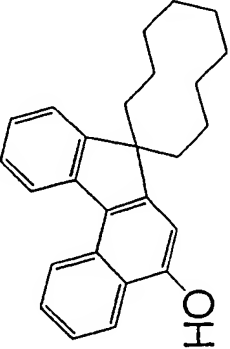
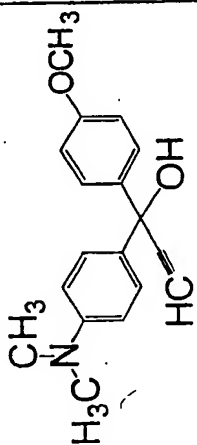
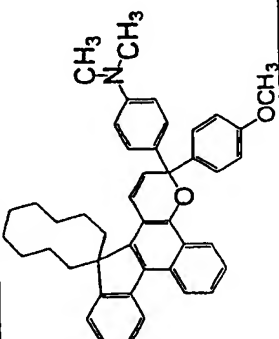
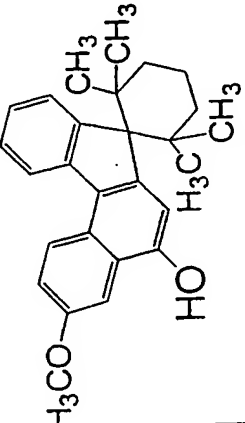
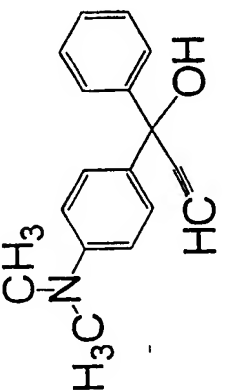
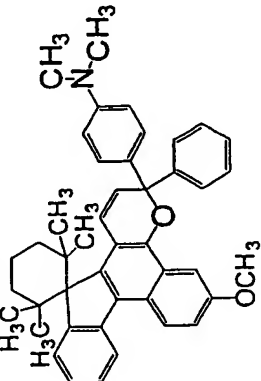
【 表 1 2 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
46				11
47				10
48				5
49				17

【 表 1 3 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
50				23
51				12
52				9
53				12

【 表 1 4 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
54				22
55				30
56				8
57				7

【 表 1 5 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
58				17
59				12
60				16
61				9

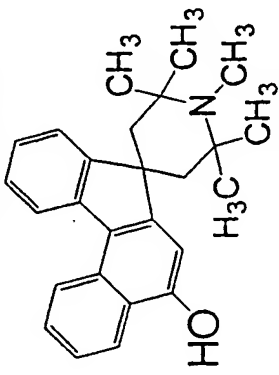
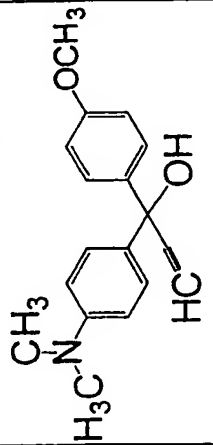
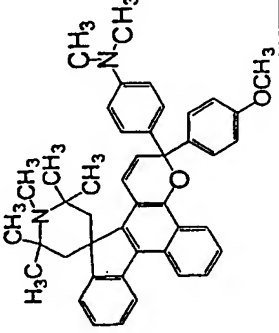
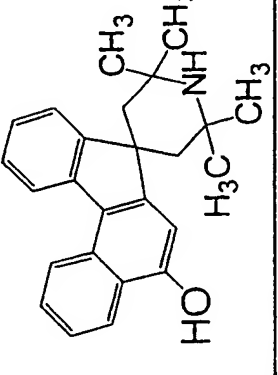
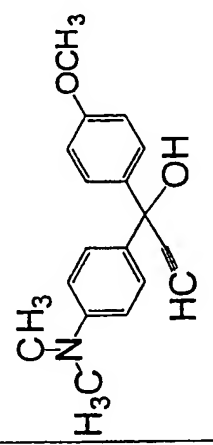
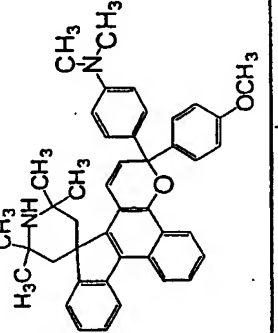
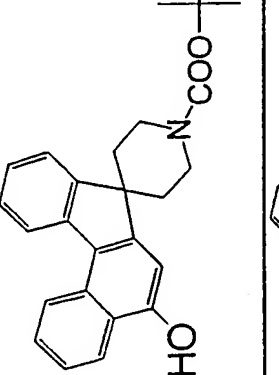
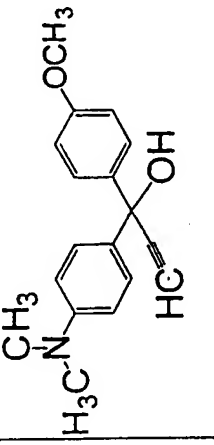
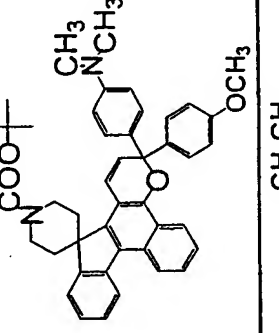
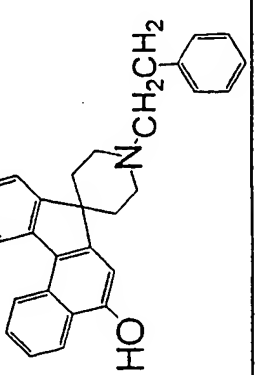
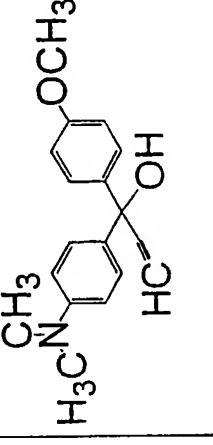
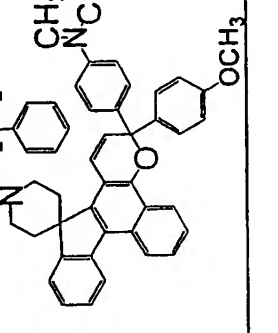
【 表 1 6 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
62				25
63				14
64				9
65				5

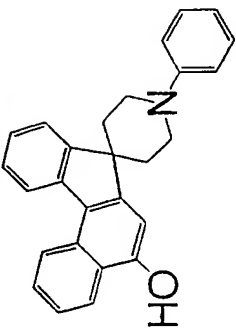
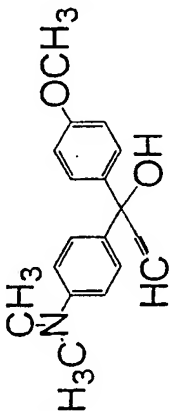
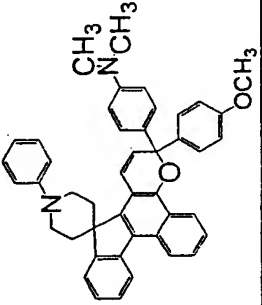
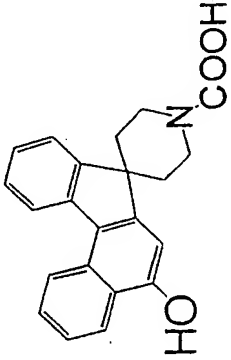
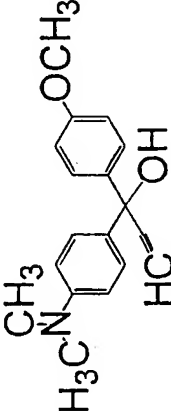
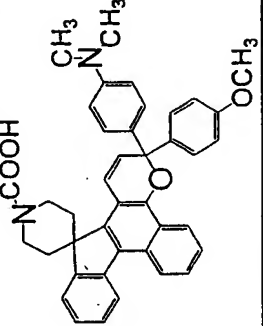
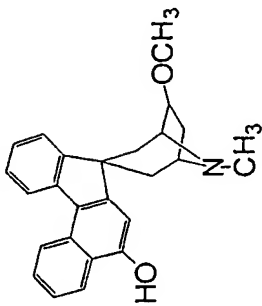
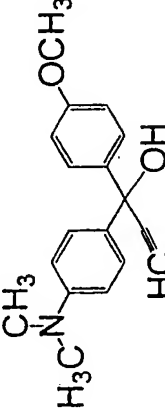
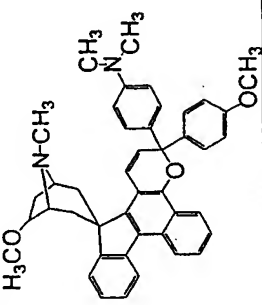
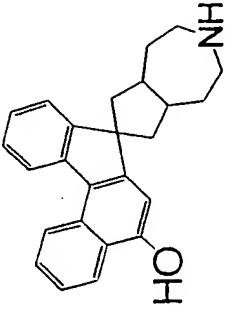
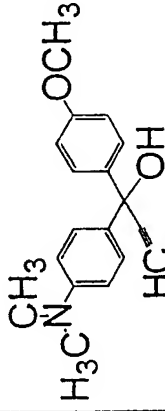
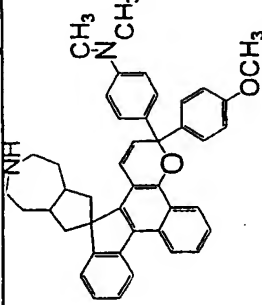
【 表 1 7 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンジフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
66				20
67				22
68				7
69				2

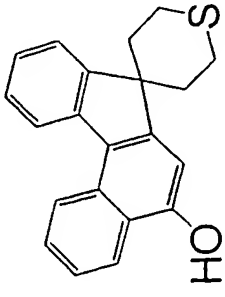
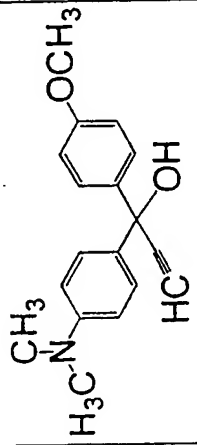
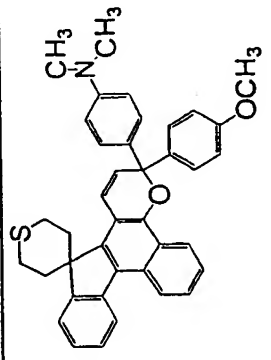
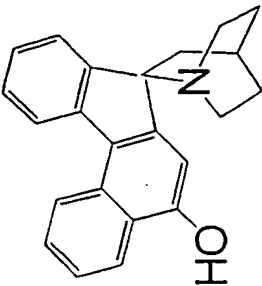
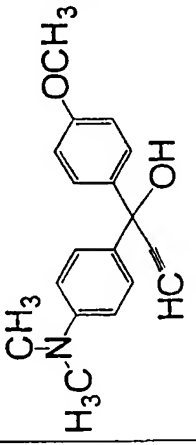
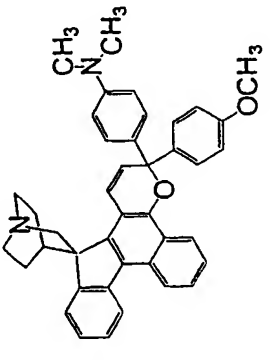
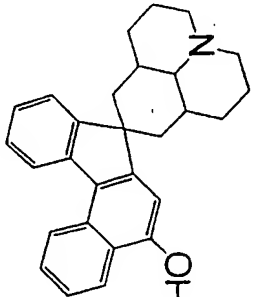
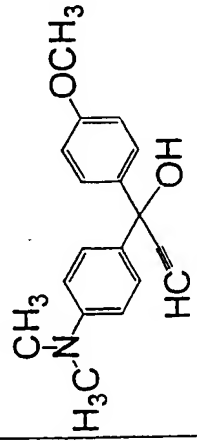
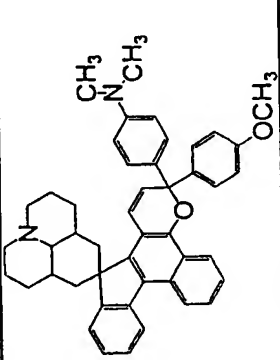
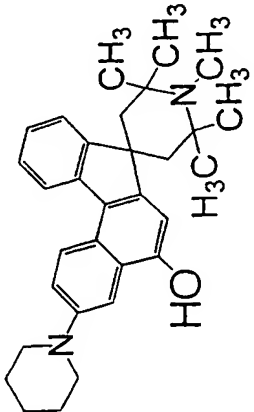
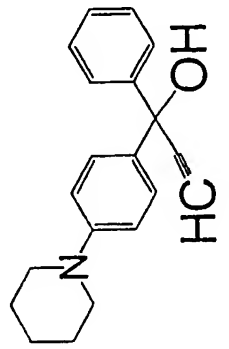
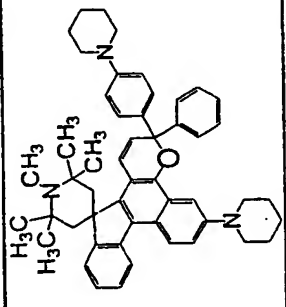
【 表 1 8 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
70				15
71				12
72				7
73				13

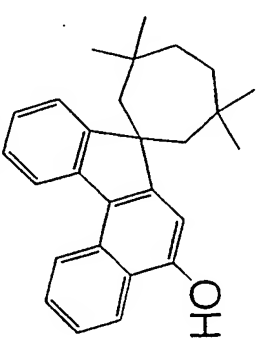
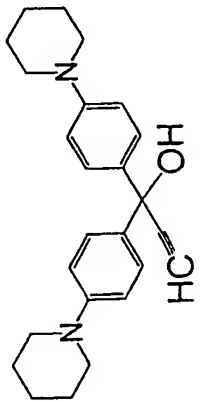
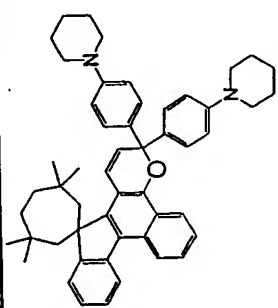
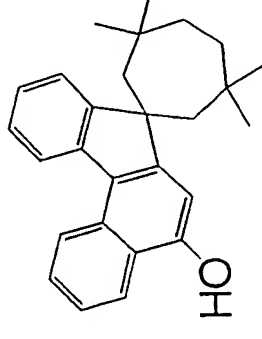
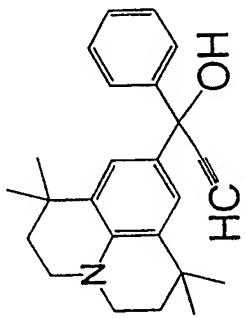
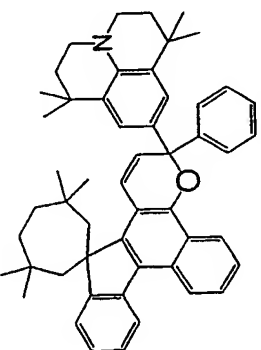
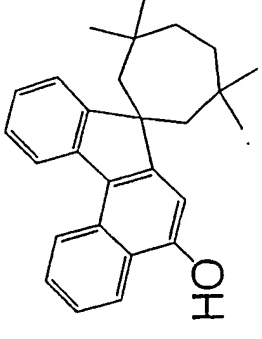
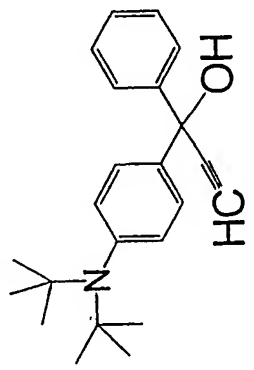
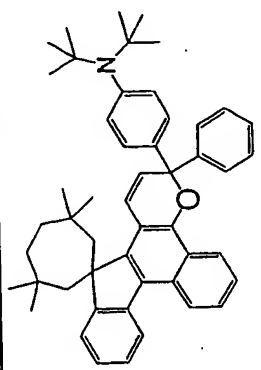
【 表 1 9 】

実施例No	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
74				20
75				14
76				11
77				14

【 表 2 0 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
78				25
79				10
80				6
81				3

【 表 2 1 】

実施例No.	原料		生成物	収率(%)
	ベンゾフルオレン誘導体	プロパギルアルコール誘導体		
82				19
83				17
84				22

【 表 2 2 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
2	81.61	6.39	2.15	9.85		81.58	6.38	2.16	9.88		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:24H
3	85.83	7.22	2.11	4.84		85.81	7.20	2.13	4.86		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:30H
4	88.31	6.95	2.22	2.53		88.28	6.93	2.24	2.56		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:24H
5	81.78	6.72	2.06	9.44		81.75	6.71	2.07	9.47		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:28H
6	83.62	6.38	2.25	7.75		83.60	6.36	2.27	7.77		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:21H
7	88.20	6.73	2.37	2.70		88.17	6.71	2.39	2.73		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:24H
8	88.15	6.91	2.32	2.65		88.11	6.89	2.34	2.67		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:22H
9	89.24	6.28	2.11	2.39		89.19	6.26	2.12	2.42		δ 5.6~9.0:23H δ 1.5~4.5:18H
10	85.04	5.81		3.04	S 6.11	85.02	5.79		3.06	S 6.13	δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:12H
11	85.57	7.20	2.20	5.03		85.54	7.18	2.22	5.06		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:26H
12	81.79	6.28	2.05	7.08	F 2.83	81.75	6.26	2.07	7.10	F 2.81	δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:29H
13	81.22	6.52		12.25		81.20	6.50		12.29		δ 5.6~9.0:16H δ 1.5~4.5:26H
14	82.28	6.92	3.98	6.82		82.25	6.90	4.00	6.85		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:30H
15	85.50	6.49	5.05	2.85		85.37	6.61	5.11	2.92		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:19H

【 表 2 3 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR (ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
16	82,14	6,60	4,15	7,10		82,11	6,59	4,16	7,13		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H
17	85,26	7,00	2,35	5,39		85,24	6,98	2,37	5,41		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:23H
18	83,30	6,51	2,29	7,89		83,27	6,49	2,31	7,92		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:22H
19	80,00	6,72	1,97	11,30		79,97	6,71	1,98	11,33		δ 5.6~9.0:15H δ 1.5~4.5:32H
20	83,29	6,51	2,29	7,90		83,27	6,49	2,31	7,92		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:22H
21	83,30	6,51	2,29	7,89		83,27	6,49	2,31	7,92		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:22H
22	83,73	6,73	2,15	7,41		83,69	6,71	2,17	7,43		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:26H
23	83,74	6,73	2,16	7,40		83,69	6,71	2,17	7,43		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
24	85,27	7,17	2,30	5,26		85,25	7,15	2,31	5,28		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:12H
25	78,45	6,32	1,93	13,31		78,42	6,30	1,95	13,34		δ 5.6~9.0:16H δ 1.5~4.5:29H
26	85,99	7,07	4,43	2,52		85,95	7,05	4,45	2,54		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H
27	79,06	5,92	2,03	4,64	F8.35	79,04	5,90	2,05	4,68	F8.34	δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:23H
28	83,53	6,00	2,36	8,11		83,50	5,98	2,38	8,14		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H
29	82,70	7,09	3,76	6,45		82,67	7,07	3,78	6,48		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:35H

【 表 2 4 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
30	84.23	7.22	4.00	4.55		84.20	7.21	4.01	4.58		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:33H
31	86.21	7.25	4.17	2.37		86.19	7.23	4.19	2.39		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:30H
32	86.22	7.25	4.17	2.36		86.19	7.23	4.19	2.39		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:30H
33	84.26	7.36	3.92	4.46		84.23	7.35	3.93	4.49		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:35H
34	84.83	6.85	6.04	2.29		84.81	6.83	6.06	2.31		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:30H
35	86.22	7.25	4.17	2.36		86.19	7.23	4.19	2.39		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:30H
36	88.82	6.52	2.18	2.50		88.78	6.50	2.20	2.52		δ 5.6~9.0:21H δ 1.5~4.5:20H
37	86.53	6.65	4.38	2.47		86.48	6.63	4.39	2.50		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:23H
38	84.23	6.14	2.17	2.47	S 5.01	84.21	6.12	2.18	2.49	S5.00	δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:20H
39	86.40	6.30	2.22	5.08		86.37	6.28	2.24	5.11		δ 5.6~9.0:19H δ 1.5~4.5:20H
40	88.92	6.58	2.22	2.46		88.78	6.50	2.20	2.52		δ 5.6~9.0:21H δ 1.5~4.5:20H
41	85.27	7.17	2.22	5.24		85.25	7.15	2.31	5.28		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
42	85.29	7.34	2.24	5.13		85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H
43	85.31	7.64	2.14	4.91		85.28	7.62	2.16	4.94		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:31H

【 表 2 5 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
44	85.28	7.16	2.30	5.25		85.25	7.15	2.31	5.28		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
45	85.28	7.34	2.24	5.14		85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H
46	85.57	7.04	2.25	5.15		85.54	7.02	2.27	5.18		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
47	85.84	7.21	2.12	4.83		85.81	7.20	2.13	4.86		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:29H
48	85.83	7.22	2.11	4.84		85.81	7.20	2.13	4.86		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:29H
49	85.83	7.37	2.06	4.73		85.80	7.35	2.08	4.76		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:31H
50	85.31	7.49	2.19	5.03		85.27	7.47	2.21	5.05		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:29H
51	85.28	6.82	2.41	5.51		85.23	6.80	2.42	5.54		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:21H
52	85.26	7.00	2.36	5.39		85.24	6.98	2.37	5.41		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:23H
53	85.32	6.87	2.39	5.53		85.24	6.98	2.37	5.41		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:23H
54	85.96	7.67	4.07	2.32		85.92	7.65	4.09	2.34		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:34H
55	85.27	7.17	2.29	5.24		85.25	7.15	2.31	5.28		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
56	85.29	7.34	2.24	5.13		85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H
57	85.09	7.23	2.21	5.07		85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H

【 表 2 6 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
58	85.29	7.33	2.25	5.13		85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H
59	85.93	7.94	3.91	2.22		85.91	7.92	3.93	2.24		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:38H
60	85.94	8.06	3.83	2.17		85.91	8.04	3.85	2.20		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:40H
61	85.30	7.48	2.20	5.02		85.27	7.47	2.21	5.05		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:29H
62	85.29	7.49	2.19	5.03		85.27	7.47	2.21	5.05		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:29H
63	84.95	8.13	2.14	4.72		85.04	8.18	2.07	4.72		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:33H
64	85.33	7.92	2.05	4.71		85.29	7.90	2.07	4.73		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:35H
65	85.35	8.05	2.02	4.61		85.30	8.03	2.03	4.64		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:37H
66	81.54	6.99	4.21	2.36	S 4.90	81.53	6.99	4.23	2.41	S 4.84	δ 5.6~9.0:23H δ 1.5~4.5:23H
67	79.13	6.18	2.18	12.51		79.10	6.16	2.20	12.54		δ 5.6~9.0:15H δ 1.5~4.5:22H
68	83.28	7.32	4.39	5.02		83.24	7.30	4.41	5.04		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:28H
69	83.21	7.16	4.49	5.11		83.19	7.14	4.51	5.15		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H
70	83.27	7.32	4.39	5.01		83.24	7.30	4.41	5.04		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:28H
71	83.22	7.16	4.49	5.12		83.19	7.14	4.51	5.15		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H

【 表 2 7 】

実施例 No.	元素分析値										1H-NMR(ppm)
	実験値					計算値					
	C	H	N	O	その他	C	H	N	O	その他	
72	79.52	6.68	4.20	9.60		79.49	6.67	4.21	9.63		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H
73	84.42	6.65	4.17	4.76		84.40	6.63	4.19	4.78		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:26H
74	84.37	6.31	4.35	4.96		84.34	6.29	4.37	4.99		δ 5.6~9.0:23H δ 1.5~4.5:17H
75	78.95	5.97	4.59	10.48		78.92	5.96	4.60	10.51		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:18H
76	81.22	7.14	4.28	7.35		81.20	7.12	4.30	7.37		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:28H
77	83.49	6.86	4.51	5.14		83.46	6.84	4.53	5.17		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:24H
78	80.56	6.08	2.39	5.48	S5.52	80.52	6.06	2.41	5.50	S5.51	δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:17H
79	83.18	7.00	4.61	5.24		83.13	6.98	4.62	5.27		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:24H
80	83.87	7.06	4.24	4.84		83.85	7.04	4.25	4.86		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:28H
81	84.17	7.91	5.75	2.17		84.14	7.89	5.77	2.20		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:39H
82	85.82	8.31	3.76	2.14		85.78	8.29	3.78	2.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:43H
83	87.74	8.09	2.03	2.21		87.72	8.07	1.97	2.25		δ 5.6~9.0:17H δ 1.5~4.5:40H
84	87.32	8.37	2.02	2.30		87.29	8.35	2.04	2.33		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:37H

実施例 8 5

実施例 1 で得られたクロメン化合物 0.05 重量部を、テトラエチレングリコールジメタクリレート 10 重量部、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン 50 重量部、メチルエーテルノナエチレングリコールメタクリレート 10 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 20 重量部、グリシジルメタクリレート 10 重量部に添加し、更に重合開始剤として、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 1 重量部を加え十分に混合した。この混合液をガラス板とエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入し、注型重合を行った。重合は空気炉を用い、30℃～90℃まで18時間かけ徐々に温度を上げていき、90℃で2時間保持した。重合終了後、重合体を鋳型のガラス型から取り外した。

得られた重合体（厚み 2 mm）を試料とし、これに、浜松ホトニクス製のキセノンランプ L-2480（300 W）SHL-100 をエアロマスフィルター（コーニング社製）を介して 20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度 $365 \text{ nm} = 2.4 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、 $245 \text{ nm} = 2.4 \mu\text{W} / \text{cm}^2$ で 120 秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。フォトクロミック特性は次のようなもので評価した。

① 最大吸収波長（ λ_{max} ）：（株）大塚電子工業製の分光光度計（瞬間マルチチャンネルフォトディテクタ

—M C P D 1 0 0 0) により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

② 初期着色 { ϵ (0) } : 前記最大吸収波長における光未照射状態の吸光度。例えばメガネレンズのような光学材料においては、この値が低いほどフォトリソミック性が優れているといえる。

③ 発色濃度 { ϵ (1 2 0) - ϵ (0) } : 前記最大吸収波長における、1 2 0 秒間光照射した後の吸光度 { ϵ (1 2 0) } と上記 ϵ (0) との差。この値が高いほどフォトリソミック性が優れているといえる。

④ 発色感度 (s e c .) : 光照射により、試料の前記最大波長における吸光度が飽和に達するまでの時間。この時間が短いほど、発色感度に優れているといえる。

⑤ 退色速度 [$t_{1/2}$ (min.)] : 1 2 0 秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が { ϵ (1 2 0) - ϵ (0) } の 1 / 2 まで低下するのに要する時間。この時間が短いほどフォトリソミック性が優れているといえる。

⑥ 残存率 (%) = { (A_{200} / A_0) \times 1 0 0 } : 光照射による発色の耐久性を評価するために次の劣化促進試験を行った。すなわち、得られた重合体 (試料) をスガ試験器 (株) 製キセノンウェザーメーター X 2 5 により 2 0 0 時間促進劣化させた。その後、前記発色濃度の評価を試験の前後で行い、試験前の発色濃度 (A_0) および試験後の発色濃度 (A_{200}) を測定し、 { (A_{200} /

$A_{500} \times 100$ } の値を残存率 (%) とし、発色の耐久性の指標とした。残存率が高いほど発色の耐久性が高い。

$$\textcircled{7} \quad \text{着色変化度} (\Delta Y I) = Y I (200) - Y I$$

(0) : 光未照射時の色調の耐久性を評価するために、上記劣化促進試験前後の試料について、スガ試験機

(株) 製の色差計 (S M - 4) を用いて色差を測定した。劣化に伴う着色変化度を試験後の着色度の値 { $Y I (200)$ } から試験前の着色度の値 { $Y I (0)$ } を引いた差 { $\Delta Y I$ } を求め、耐久性を評価した。 $\Delta Y I$ が小さいほど光未照射時の色調の耐久性が高い。

その結果、吸収曲線はバイモーダルであり 2 つの吸収ピークを有し、各ピークの波長 (λ_{\max}) は 460 及び 562 nm であり、 $\Delta Y I$ は 1.5 であった。また、波長 460 nm における $\epsilon (0)$ は 0.03 であり、 $\epsilon (120) - \epsilon (0)$ は 0.45 であり、発色感度は 55 秒であり、 $\tau_{1/2}$ は 0.8 分であり、残存率は 95 % であった。また、波長 562 nm における $\epsilon (0)$ は 0.03 であり、 $\epsilon (120) - \epsilon (0)$ は 0.86 であり、発色感度は 55 秒であり、 $\tau_{1/2}$ は 0.8 分であり、残存率は 95 % であった。

さらに、試料のロックウェル硬度を 25 °C の室内で 1 日保持した後、明石ロックウェル高度計 (形式: A R - 10) を用いて、L スケールロックウェル硬度を測定したところ、95 であった。

実施例 8 6 ～ 1 6 8

実施例 8 5 においてクロメン化合物として実施例 2 ～ 8 4 で得られた化合物を用いた以外は、上記と同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を評価した。その結果をまとめて表 2 8 ～ 3 3 に示す。

【 表 2 8 】

実施例 No.	化合物 No.	λ max (nm)	初期着色 ϵ (0)	発色濃度 ϵ (120) - ϵ (0)	発色感度 (sec.)	退色速度 τ 1/2(min.)	耐久性	
							ΔYI	残存率(%)
85	1	460	0.03	0.45	55	0.8	1.5	95
		562	0.03	0.86	55	0.8		95
86	2	470	0.03	0.50	60	1.0	1.5	95
		572	0.03	0.92	60	1.0		95
87	3	468	0.04	0.46	60	1.0	2	94
		550	0.04	0.80	60	1.0		94
88	4	470	0.04	0.42	65	0.9	2.6	94
		570	0.04	0.76	65	0.9		94
89	5	472	0.04	0.40	55	0.8	2.5	93
		576	0.04	0.86	55	0.8		93
90	6	464	0.03	0.47	60	0.8	2.0	94
		570	0.03	0.89	60	0.8		94
91	7	474	0.04	0.41	60	0.8	2.0	93
		586	0.03	0.74	60	0.8		93
92	8	476	0.05	0.42	60	0.9	3.0	92
		574	0.03	0.86	60	0.9		92
93	9	468	0.03	0.40	60	1.0	2.0	91
		572	0.03	0.88	60	1.0		91
94	10	470	0.04	0.48	50	0.8	3.0	92
		576	0.04	0.90	50	0.8		92
95	11	460	0.04	0.40	65	0.9	3.0	92
		564	0.04	0.82	65	0.9		92
96	12	466	0.04	0.46	60	0.8	2.0	94
		572	0.04	0.92	60	0.8		94
97	13	456	0.04	0.48	60	1.0	2.0	93
		558	0.04	0.89	60	1.0		93
98	14	466	0.04	0.42	60	1.0	2.0	94
		568	0.04	0.88	60	1.0		94
99	15	440	0.03	0.48	55	1.0	2.9	90
		600	0.03	0.89	55	1.0		90

【 表 2 9 】

実施例 No.	化合物 No.	λ max (nm)	初期着色	発色濃度	発色感度	退色速度	耐久性	
			ϵ (0)	ϵ (120) - ϵ (0)	(sec.)	τ 1/2(min.)	ΔYI	残存率(%)
100	16	490	0,03	0,58	60	1,1	2	95
		610	0,03	1,10	60	1,1		95
101	17	470	0,03	0,55	60	0,6	2,2	94
		606	0,03	1,20	60	0,6		94
102	18	472	0,03	0,46	60	0,6	2,3	95
		615	0,03	1,05	60	0,6		95
103	19	500	0,04	0,44	65	1,3	1,9	95
		630	0,04	0,98	65	1,3		95
104	20	472	0,03	0,38	60	0,6	2,2	95
		606	0,03	0,86	60	0,6		95
105	21	476	0,03	0,44	60	0,5	1,9	95
		610	0,03	0,87	60	0,5		95
106	22	474	0,03	0,44	70	0,8	2,1	94
		590	0,03	0,89	70	0,8		94
107	23	476	0,03	0,42	65	0,7	2,9	93
		590	0,03	0,88	65	0,7		93
108	24	474	0,03	0,40	60	0,5	2,2	96
		608	0,03	0,88	60	0,5		96
109	25	470	0,04	0,66	60	0,8	3,0	90
		588	0,04	0,97	60	0,8		90
110	26	470	0,04	0,64	65	0,9	3,0	90
		620	0,04	0,89	65	0,9		90
111	27	466	0,02	0,46	60	1,2	2,0	94
		588	0,02	0,97	60	1,2		94
112	28	460	0,04	0,48	60	0,8	2,2	90
		578	0,04	0,83	60	0,8		90
113	29	470	0,03	0,68	65	1,3	2,4	90
		616	0,03	0,89	65	1,3		90
114	30	468	0,04	0,64	60	1,5	2,5	90
		616	0,04	0,92	60	1,5		90

【 表 3 0 】

実施例 No.	化合物 No.	λ max (nm)	初期着色	発色濃度	発色感度	退色速度	耐久性	
			ϵ (0)	ϵ (120) - ϵ (0)	(sec.)	τ 1/2(min.)	ΔYI	残存率 (%)
115	31	470	0,03	0,68	65	1,2	2,2	90
		618	0,03	0,98	65	1,2		90
116	32	470	0,03	0,60	60	1,2	2,3	90
		616	0,03	0,92	60	1,2		90
117	33	470	0,04	0,73	60	1,4	2,3	90
		620	0,04	0,98	60	1,4		90
118	34	470	0,04	0,62	65	1,6	2,9	89
		622	0,04	0,76	65	1,6		89
119	35	472	0,04	0,54	60	1,7	2,2	93
		600	0,04	0,88	60	1,7		93
120	36	470	0,03	0,47	55	1,1	2,0	90
		618	0,03	1,00	55	1,1		90
121	37	470	0,03	0,46	50	1,1	3,0	89
		606	0,03	0,88	50	1,2		89
122	38	476	0,03	0,47	50	1,1	2,8	90
		600	0,03	0,88	50	1,2		90
123	39	470	0,03	0,42	50	1,3	3,0	90
		596	0,03	0,85	50	1,3		90
124	40	470	0,04	0,48	50	1,7	2,0	90
		618	0,04	1,01	50	1,7		90
125	41	470	0,03	0,55	65	0,5	3,0	92
		606	0,03	1,20	65	0,5		92
126	42	466	0,03	0,56	65	0,6	3,0	90
		606	0,03	1,14	65	0,6		90
127	43	470	0,04	0,54	60	0,6	2,0	93
		606	0,04	1,17	60	0,6		93
128	44	470	0,04	0,44	60	0,6	2,2	94
		606	0,04	1,05	60	0,6		94
129	45	470	0,04	0,46	60	0,5	2,5	94
		606	0,04	1,07	60	0,5		95

【 表 3 1 】

実施例 No.	化合物 No.	λ max (nm)	初期着色	発色濃度	発色感度	退色速度	耐久性	
			ϵ (0)	ϵ (120)- ϵ (0)	(sec.)	τ 1/2(min.)	ΔYI	残存率(%)
130	46	470	0.03	0.52	60	0.6	2.2	95
		606	0.03	1.08	60	0.6		95
131	47	470	0.03	0.44	60	0.6	2.2	94
		606	0.03	0.92	60	0.6		94
132	48	468	0.04	0.46	60	0.6	2.2	90
		606	0.04	0.92	60	0.6		90
133	49	470	0.04	0.42	60	0.5	2.3	90
		606	0.04	0.94	60	0.5		90
134	50	472	0.04	0.44	60	0.5	2.2	93
		606	0.04	0.92	60	0.5		93
135	51	470	0.03	0.55	70	2.0	2.2	94
		606	0.03	1.51	70	2.0		94
136	52	472	0.03	0.52	65	1.8	2.0	92
		606	0.03	1.43	65	1.8		92
137	53	484	0.03	0.36	60	1.1	2.2	91
		596	0.03	0.94	60	1.1		91
138	54	470	0.03	0.56	60	1.5	2.4	90
		616	0.03	0.92	60	1.5		90
139	55	470	0.04	0.50	60	1.8	2.6	90
		606	0.04	1.33	60	1.8		90
140	56	470	0.04	0.42	65	1.5	2.3	90
		606	0.04	0.88	65	1.5		90
141	57	468	0.03	0.40	60	2.5	2.2	93
		606	0.03	0.90	60	2.5		93
142	58	470	0.03	0.44	60	0.4	2.0	93
		606	0.03	1.08	60	0.4		93
143	59	470	0.04	0.55	60	0.8	2.0	90
		616	0.04	1.02	60	0.8		90
144	60	470	0.03	0.62	60	0.8	2.0	94
		616	0.03	1.02	60	0.8		95

【 表 3 2 】

実施例 No.	化合物 No.	λ max (nm)	初期着色	発色濃度	発色感度	退色速度	耐久性	
			ϵ (0)	ϵ (120)- ϵ (0)	(sec.)	τ 1/2(min.)	Δ YI	残存率(%)
145	61	470	0,03	0,44	60	0,4	2	94
		606	0,03	1,03	60	0,4		94
146	62	470	0,03	0,40	60	0,4	2,2	90
		606	0,03	0,92	60	0,4		90
147	63	468	0,03	0,46	60	0,4	2,2	92
		606	0,03	1,00	60	0,4		92
148	64	470	0,04	0,43	60	0,4	2,3	90
		606	0,04	0,98	60	0,4		90
149	65	470	0,03	0,42	60	0,4	2,2	94
		606	0,03	0,99	60	0,4		94
150	66	466	0,03	0,80	60	2,5	2,0	92
		570	0,03	1,20	60	2,5		92
151	67	488	0,03	0,95	60	2,5	3,0	88
		594	0,03	1,33	60	2,5		88
152	68	472	0,03	0,44	60	0,9	2,2	96
		606	0,03	1,03	60	0,9		96
153	69	468	0,03	0,43	60	1,0	2,0	94
		606	0,03	1,00	60	1,0		94
154	70	470	0,04	0,44	60	0,9	2,4	96
		604	0,04	0,98	60	0,9		96
155	71	470	0,04	0,44	60	0,9	2,4	95
		604	0,04	0,96	60	0,9		95
156	72	468	0,03	0,43	60	1,6	2,0	90
		602	0,03	0,97	60	1,6		90
157	73	470	0,03	0,41	60	1,8	2,4	93
		600	0,03	0,94	60	1,8		93
158	74	468	0,04	0,43	60	1,7	2,3	90
		600	0,04	0,88	60	1,7		90
159	75	460	0,04	0,44	60	1,6	2,3	90
		602	0,04	0,88	60	1,6		90

【 表 3 3 】

実施例 No.	化合物 No.	λ_{max} (nm)	初期着色	発色濃度	発色感度	退色速度	耐久性	
			$\epsilon(0)$	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	(sec.)	$\tau_{1/2}(\text{min.})$	ΔYl	残存率(%)
160	76	466	0,03	0,52	60	0,9	2,8	90
		606	0,03	1,06	60	0,9		90
161	77	470	0,03	0,48	60	1,0	2,8	90
		606	0,03	0,98	60	1,0		90
162	78	468	0,04	0,46	60	2,0	2,3	90
		604	0,04	0,88	60	2,0		90
163	79	470	0,03	0,38	60	0,9	2,6	93
		606	0,03	0,88	60	0,9		93
164	80	472	0,03	0,40	60	0,9	2,5	93
		606	0,03	0,88	60	0,9		93
165	81	464	0,03	0,65	60	0,6	2,5	90
		618	0,03	0,98	60	0,6		90
166	82	474	0,03	0,43	60	0,6	2,9	90
		614	0,03	0,86	60	0,6		90
167	83	476	0,03	0,32	60	0,6	2,9	90
		628	0,03	0,80	60	0,6		90
168	84	468	0,03	0,40	60	0,5	2,2	94
		572	0,03	0,88	60	0,5		94
169	1	460	0,05	0,47	65	1,0	1,5	95
		562	0,05	0,92	65	1,0		95

実施例 1 6 9

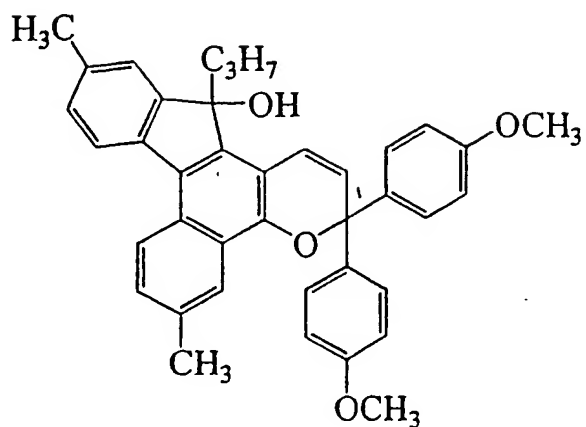
実施例 1 で得られたクロメン化合物 3 重量部をテトラエチレングリコールジメタクリレート 1 0 重量部、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン 5 0 重量部、メチルエーテルノナエチレングリコールメタクリレート 1 0 重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレート 2 0 重量部、グリシジルメタクリレート 1 0 重量部に添加し十分に混合した。この混合液に、紫外線安定剤としてビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)セバレート 3 重量部、光重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド 0. 0 2 重量部、熱重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート 0. 5 重量部添加し、十分混合した後、減圧下で脱気した。この混合液をガラス板とADC樹脂板(厚み2. 0 mm)およびエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketを用いて構成された鑄型の中に注入し、1. 5 kwメタルハライドランプ(熱戦カットフィルター付き)を用い、25 cmの距離から活性エネルギー線を両面から1分間照射し、光重合を行った。その後重合炉にて110℃1時間硬化して、ガラスモールドより離型し、片面に厚さ0. 1 mmのフォトクロミック重合体が積層したADC樹脂を得た。その光学材料のフォトクロミック特性を実施例85と同様な方法にて評価した。結果を表33に示した。

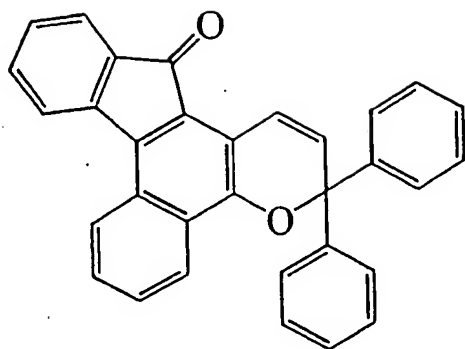
実施例 1 6 9 のフォトクロミック重合体のフォトクロ

ミック特性は厚さ 0.1 mm という薄膜であるにも係わらず、実施例 85 で得られた厚さ 2 mm のフォトクロミック重合体と同様に高い発色濃度及び高い耐久性を示した。

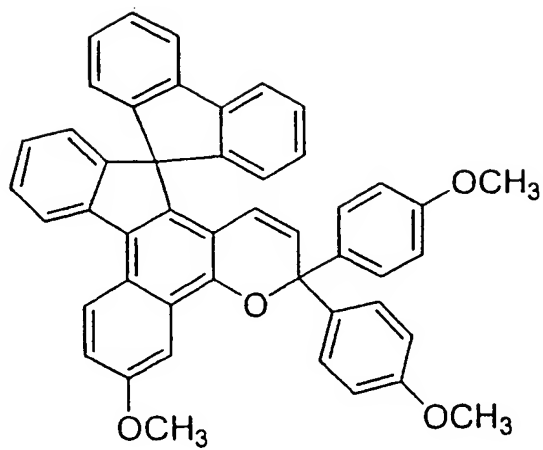
比較例 1 ~ 4

比較のために、下記式 (A)、(B)、(C) 及び (D)

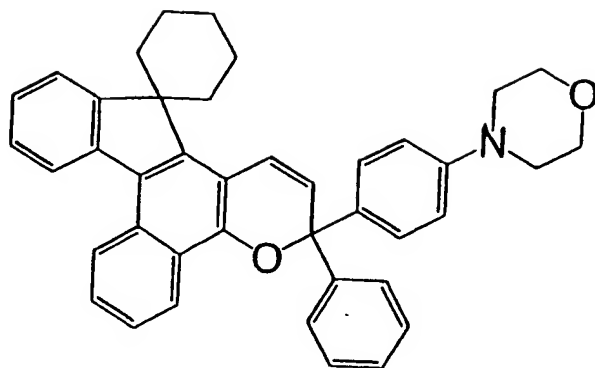




(B)



(C)



(D)

で示される化合物を用い同様にしてフォトクロミック重合体を得、その特性を評価した。その結果を表 3 4 に示す。

【 表 3 4 】

比較例 No.	化合物 No.	λ_{\max} (nm)	初期着色 $\epsilon(0)$	発色濃度 $\epsilon(120) - \epsilon(0)$	発色感度 (sec.)	退色速度 $\tau_{1/2}(\text{min.})$	耐久性	
							ΔYI	残存率(%)
1	(A)	440	0.03	0.40	125	10.0	8	73
		570	0.03	0.5	125	10.0		73
2	(B)	425	0.05	0.20	150	15.0	15	70
		536	0.03	0.3	150	15.0		70
3	(C)	460	0.03	0.70	140	5.0	3	90
		575	0.03	1.1	140	5.0		90
4	(D)	460	0.03	0.50	90	13.0	1.2	93
		566	0.03	1.18	90	13.0		92

本発明のクロメン化合物を用いた実施例 85 ~ 169 におけるフォトクロミック重合体では、比較例 1 および 2 のフォトクロミック重合体に比べて、発色感度、退色速度、およびフォトクロミック性の耐久性のすべての点において優れている。また、比較例 3 と比べて退色速度が速い。

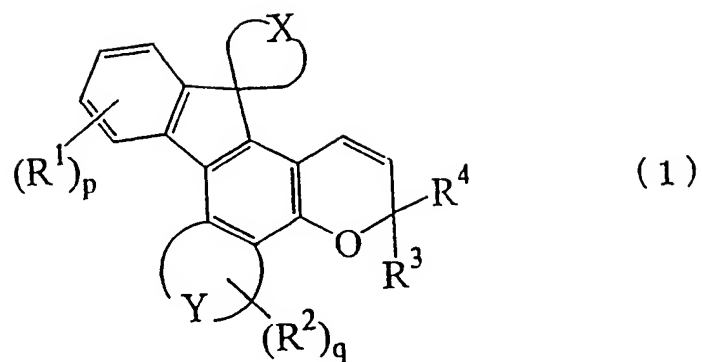
産業上の利用可能性

本発明のクロメン化合物は、高分子マトリックス、特に高い硬度を有する高分子マトリックスに分散させた場合においても、初期着色が小さい、発色感度が高い、発色濃度が高い、および溶液中または高分子固体マトリックス中に分散させても速い退色速度を示すという優れたフォトクロミック性を示すばかりでなく、優れた耐久性を示す。

したがって、例えば、本発明のクロメン化合物を用いてフォトクロミックレンズを作成した場合には、屋外へ出た時にすばやく、濃く発色して、屋外から室内に戻った時にすばやく退色して元の色調に戻り、さらに長時間使用可能な耐久性の高く、強度的にも優れたフォトクロミックレンズを得ることが出来る。

請 求 の 範 囲

1. 下 記 一 般 式 (1)



. { 式 中 、 下 記 式 (2)



で 示 さ れ る 基 は 、 芳 香 族 炭 化 水 素 基 、 ま た は 不 飽 和 複 素

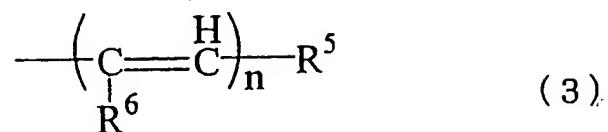
環基であり、

R^1 は、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子とインデン環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり； p は 0 ～ 3 の整数であり；

R^2 は、水酸基、アルキル基、トリフルオロメチル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アラルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アラルキル基、置換もしくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のヘテロアリール基、窒素原子をヘテロ原子として有し該窒素原子と前記式

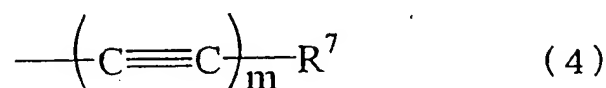
(2) で示される基の環とが結合する置換もしくは非置換の複素環基、又は該複素環基に芳香族炭化水素環もしくは芳香族複素環が縮合した縮合複素環基であり； q は 0 ～ 3 の整数であり；

R^3 、および R^4 は、それぞれ独立に、下記式 (3)



(式中、 R^5 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 R^6 は、水素原子、アルキル基、またはハロゲン原子であり、 n は 1 ～ 3 の整数である。)

で示される基、下記式 (4)

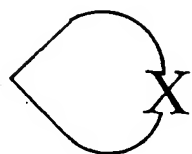


(式中、 R^7 は、置換もしくは非置換のアリール基、または置換もしくは非置換のヘテロアリール基であり、 m は 1 ～ 3 の整数である。)

で示される基、置換もしくは非置換のアリール基、置換もしくは非置換のヘテロアリール基、又はアルキル基であるか、又は R^3 と R^4 とが一緒になって、脂肪族炭化水素環もしくは芳香族炭化水素環を構成していても

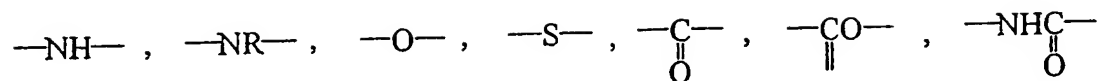
よく；

下記式（５）



(5)

で示されるインデン環の１位とスピロ結合する環基は、環中の炭素原子数が７～２０の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基から選ばれる少なくとも１種の置換基を有する環中の炭素原子数が４～２０の環中の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも１種の置換基を有していてもよい環中の炭素原子数が４～２０の橋かけ環式或いはスピロ環式の脂肪族炭化水素環基、又は置換もしくは非置換の環中の原子数が４～２０の環基であって、該環基内には下記



(式中、Rはアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシル基又はアルコキシカルボニル基である。)
に示されるいずれかの基が1或いは2以上含まれている
(但し、オキシ基が2つ含まれることはない。)環基である。]

で示されるクロメン化合物。

2. 分子内に、一方の末端に重合性基が結合したポリアルキレンオキシ基を有しないことを特徴とする請求項1に記載のクロメン化合物。

3. 前記一般式(1)において、該式中の前記式(5)で示されるでインデン環の1位とスピロ結合する環基が、環中の炭素原子数が7～15の非置換の単環よりなる脂肪族炭化水素環基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基を有する環中の炭素原子の数が4～15の単環よりなる脂肪族炭化水素環基である請求項1又は2に記載のクロ

メン化合物。

4. 前記一般式 (1) において、該式中の前記式 (5) で示されるインデン環の 1 位とスピロ結合する環基が、スピロ炭素の β 位にアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有する環中の炭素原子の数が 4 ~ 15 の脂肪族炭化水素単環基である請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物。

5. 前記一般式 (1) において、該式中の前記式 (5) で示されるインデン環の 1 位とスピロ結合する環基が、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、置換若しくは非置換のアラルキル基、及び置換若しくは非置換のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有していてもよい環中の炭素原子数が 4 ~ 15 のビシクロ環基若しくはトリシクロ環基である請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物。

6. 前記一般式 (1) において、該式中の前記式 (5) で示されるインデン環の 1 位とスピロ結合する環基が、置換もしくは非置換の環中の原子数が 4 ~ 15 の環基であって、該環基内に $-NH-$ 基、 $-NR-$ 基 (式中、R はアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、カルボキシル基及びアルコキシカルボニル基である。)、 $-S-$ 基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 基、 $-C(=O)O-$ 基、及び $-NH$ C

(=O) - 基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を 1 又は 2 有する (但し、オキシ基が 2 つ含まれることはない。) 環基である請求項 1 又は 2 に記載のクロメン化合物。

7. 前記請求項 6 における環中の原子数が 4 ~ 15 の環基が、置換もしくは非置換の単環基、置換もしくは非置換の橋かけ環式の環基である請求項 4 に記載のクロメン化合物。

8. 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載のクロメン化合物を含有してなることを特徴とするフォトクロミック材。

9. 紫外線安定剤を含んでなる請求項 8 に記載のフォトクロミック材。

10. 請求項 8 又は 9 に記載のフォトクロミック材を含有してなることを特徴とするフォトクロミック光学材料。

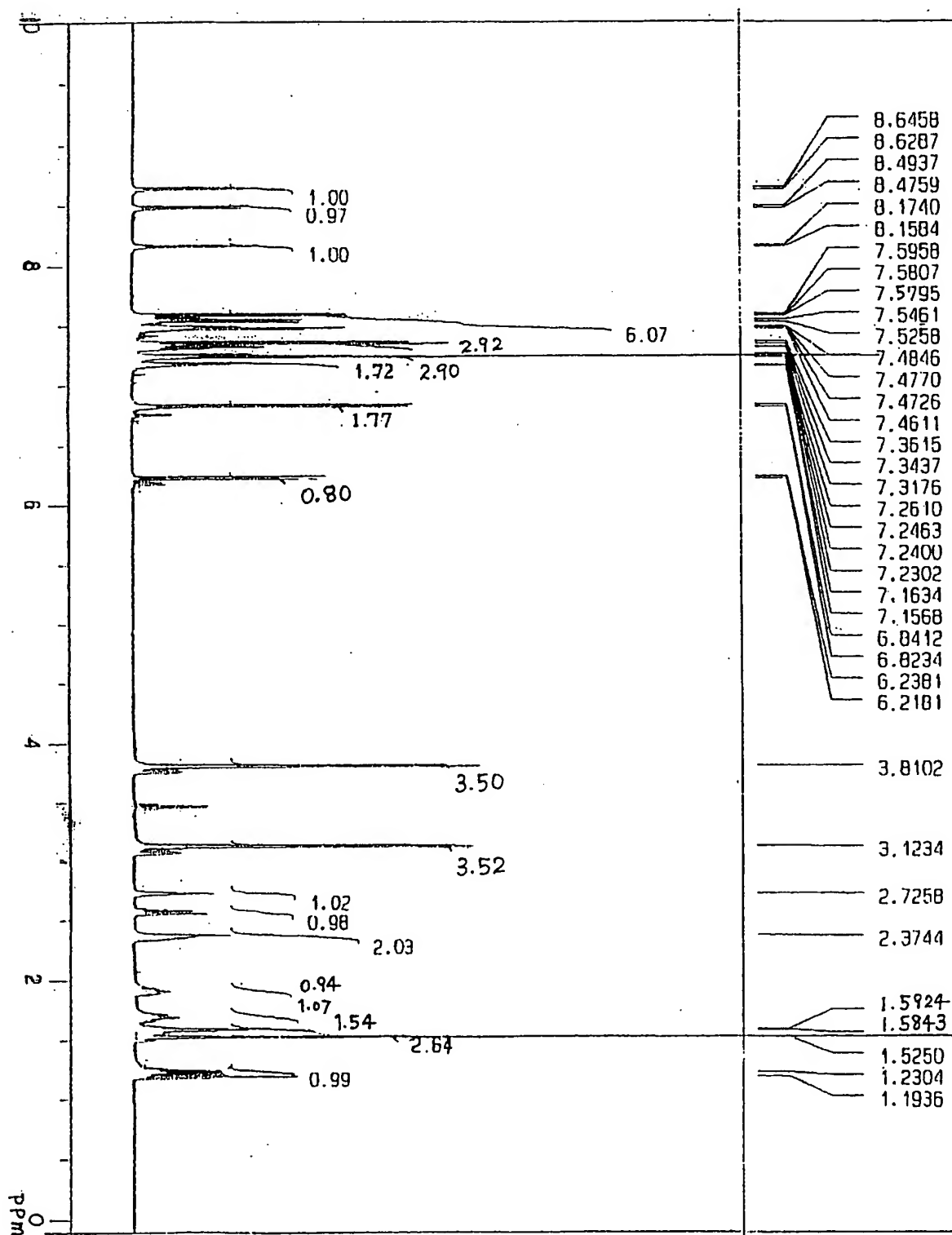
11. 高分子マトリックス中に請求項 8 又は 9 に記載フォトクロミック材が分散してなることを特徴とするフォトクロミック光学材料。

12. 高分子マトリックスのロックウェル硬度が 80 ~ 120 である請求項 11 に記載のフォトクロミック光学材料。

13. 重合性単量体、及び請求項 8 又は 9 に記載のフォトクロミック材を含有してなることを特徴とするフォトクロミック硬化性組成物。

14. レンズの少なくとも一方の面に請求項 8 又は 9 に記載のフォトクロミック材を含有する層が積層されてなることを特徴とするフォトクロミックレンズ。

1 / 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07D311/94, -405/10, 409/04, 451/02, 453/02, 491/20, 491/107, 495/10
C09K9/02, G03C1/73, G02B1/04, G02B5/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07D311/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE, 19902771, A1 (Optische Werke G. Rodenstock), 02 December, 1999 (02.12.99), especially, Claims & EP, 987260, A1 & JP, 2000-034418, A	1-2,6-14 3-5
PX	WO, 01/2384, A1 (Optische Werke G. Rodenstock), 11 January, 2001 (11.01.01), especially, Claims (Family: none)	1-2,6-14
PX	EP, 1054010, A1 (Tokuyama Corporation), 22 November, 2000 (22.11.00), especially, Claims; examples 8,12 (Family: none)	1-2,6,8-14
PX	WO, 00/71544, A1 (Tokuyama Corporation), 30 November, 2000 (30.11.00), especially, Claims; examples (Family: none)	1-2,6,8-14
PX	JP, 2000-344762, A (Tokuyama Corporation), 12 December, 2000 (12.12.00),	1-2,6,8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 March, 2001 (23.03.01)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2001 (10.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	especially, Claims; examples (Family: none) JP, 2001-11066, A (Tokuyama Corporation), 16 January, 2001 (16.01.01), especially, Claims; examples (Family: none)	1-2, 6, 8-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07D311/94, 405/10, 409/04, 451/02, 453/02, 491/20, 491/107, 495/10
C09K9/02, G03C1/73, G02B1/04, G02B5/23

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07D311/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	DE, 19902771, A1 (Optische Werke G. Rodenstock) 2. 12月. 1999 (02. 12. 99) 特に特許請求の範囲を参照 &EP, 987260, A1 &JP, 2000-034418, A	1-2, 6-14 3-5
PX	WO, 01/2384, A1 (Optische Werke G. Rodenstock) 11. 1月. 2001 (11. 01. 01) 特に特許請求の範囲を参照 ファミリーなし	1-2, 6-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 03. 01

国際調査報告の発送日

10.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大宅 郁治

4P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	EP, 1054010, A1 (Tokuyama Corporation) 22.11月.2000 (22.11.00) 特に特許請求の範囲、及び実施例 8, 12 を参照 ファミリーなし	1-2, 6, 8-14
PX	WO, 00/71544, A1 (Tokuyama Corporation) 30.11月.2000 (30.11.00) 特に特許請求の範囲、及び実施例を参照 ファミリーなし	1-2, 6, 8-14
PX	JP, 2000-344762, A (Tokuyama Corporation) 12.12月.2000 (12.12.00) 特に特許請求の範囲、及び実施例を参照 ファミリーなし	1-2, 6, 8-14
PX	JP, 2001-11066, A (Tokuyama Corporation) 16.1月.2001 (16.01.01) 特に特許請求の範囲、及び実施例を参照 ファミリーなし	1-2, 6, 8-14